Condensation mehrwertiger Phenole

mit

2. 4. Diaethoxybenzoylaceton zu 1. 4. Benzopyranolen

und

Synthese des Resaceteïns.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

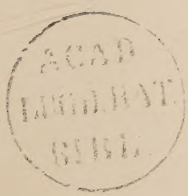
Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Constantin Sautermeister

aus Tübingen.



Tübingen 1904

Druck und Verlag von Georg Schnürlen.

Von der Fakultät angenommen 4. November 1903.

BUCHDRUCKEREI G. SCHNÜRLEN IN TUBINGEN.

Meinen lieben Eltern

in herzlichster Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547024_0088

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Professor *Dr Carl Bülow* im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr C. Bülow

für das mir im Verlauf meiner ganzen Studien erwiesene grosse Wohlwollen und das meinen Untersuchungen stets entgegengebrachte rege Interesse, sowie dem Vorstand des hiesigen chemischen Instituts

Herrn Professor Dr W. Wislicenus

auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Schon seit einer Reihe von Jahren werden verschiedene, technisch besonders wichtige Pflanzenfarbstoffe künstlich aufzubauen versucht.

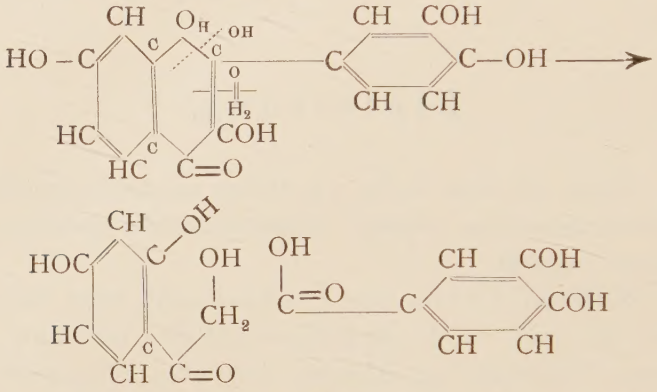
Nachdem „Gräbe und Liebermann“ 1871 die Synthese des roten, in der Krappwurzel (Rubia tinctorum) enthaltenen Farbstoffs, des Alizarin, und später „Baeyer“ die des blauen in der Indigopflanze (Indigofera tinctoria) und dem Färberwaid (Isatis tinctoria) enthaltenen Farbstoffs, des Indigo, gelungen war, suchten verschiedene Forscher, wie Perkin, von Kostanecky und Herzig, die Constitution der Blauholz-(Haematoxylon campechianum) und der Rotholz-Farbstoffe (Caesalpinia echinata „Lamark“) aufzuklären. Ersteres, von dem jährlich über 100 Millionen kg eingeführt werden, enthält das Haematoxylin $C_{16}\ H_{14}\ O_6$, letzteres, ebenfalls in grossen Mengen importiert, das Brasilin $C_{16}H_{14}O_5 . H_2O$. Die Synthese dieser beiden stickstofffreien Körper, welche das färbende Prinzip genannter Holzarten bedingen, konnte bis heute nicht verwirklicht werden.

Vor etwa 4 Jahren fanden nun „Feuerstein“ und Kostanecky [1]), dass Brasilin (und sehr wahrscheinlich auch Haematoxylin) zu dem Fisetin seiner Constitution nach in naher verwandtschaftlicher Beziehung steht. Sie erhielten bei der Spaltung eines von „Schall und Dralle“ [2]) gefundenen

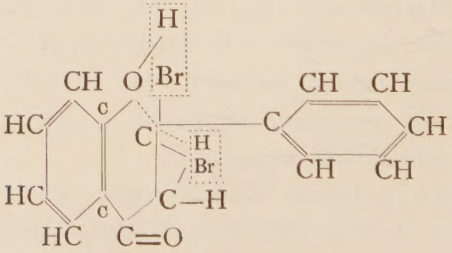
1) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 315 und 1025.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 21, 3016.

Oxydationsprodukts des Brasilins, eines 3-Oxy-Pheno-γ-pyron's, neben Protokatechusäure das Fisetol.

Das Fisetol wird aber auch bei der Aufspaltung des Fisetins $C_{15}H_{10}O_6$ erhalten:



Das Fisetin gehört aber wie auch das Apigenin, Chrysin, Luteolin, Rhamnetin und Quercetin zu jener Gruppe gelber Pflanzenfarbstoffe, welche wohl unzweifelhaft als Oxyverbindungen des 2-Phenyl-1.4-benzopyrons, des Flavons, anzusehen sind. Nach den von v. Kostanecky ausgeführten Synthesen des Flavons [1]) aus o-Acetoxy-benzalacetophenondibromid und alkoholischem Kali,

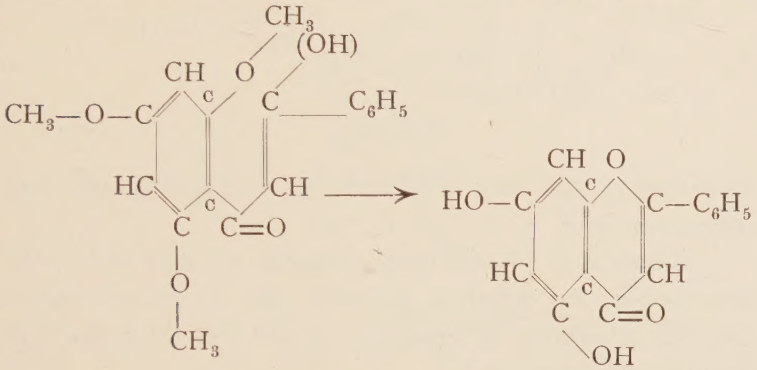


Flavon

des Chrysins [2]) durch Condensation von Benzoësäureaethylester und Phloracetophenontrimethyläther mittelst metallischem Na-

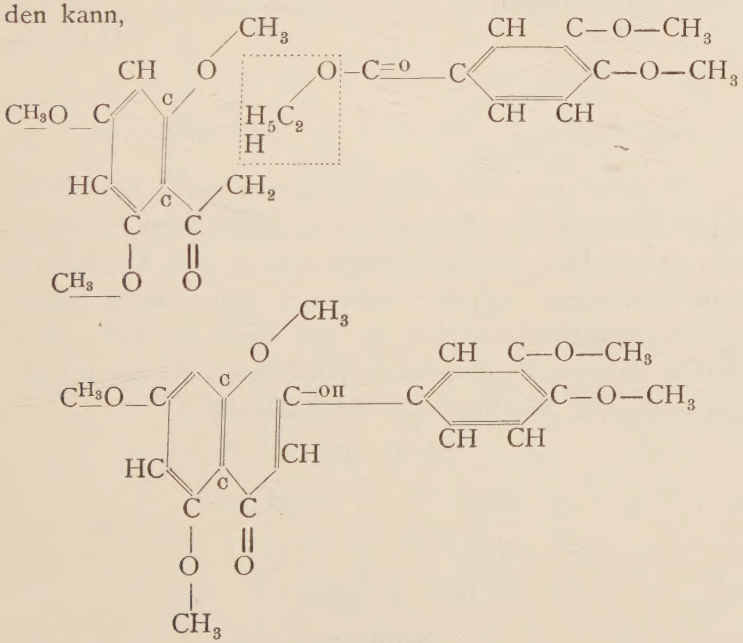
1) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1757. [1898].
2) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 2448. [1899].

trium, Entalkylierung durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, wobei zugleich nach folgendem Schema Ringschluss eintritt:

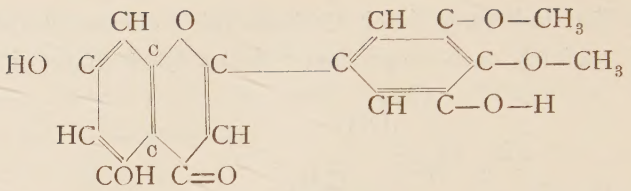


Chrysin

und des Luteolin [1]), welches auf die gleiche Weise wie das Chrysin, nämlich durch Condensation des Veratrumsäure-äthylester mit Phloracetophenontrimethyläther erhalten werden kann,



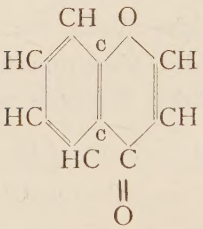
1) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3410 [1900].



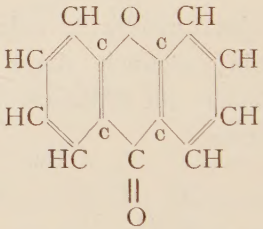
Luteolin.

ist bewiesen, dass diese Farbstoffe als γ-Benzo-Pyronderivate aufzufassen sind.

Ausser den γ-Benzo-Pyronderivaten ist aber auch γ-Dibenzo-pyron, das Xanthon, bekannt, das als Muttersubstanz ebenfalls pflanzlicher Farbstoffe, nämlich des Datiscetin und Gentisin angesehen wird.

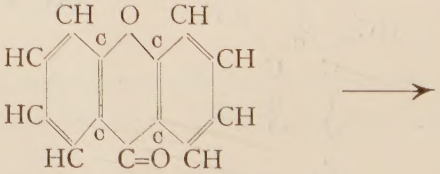


γ-Benzopyron.

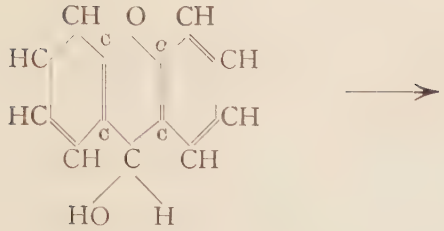


γ-Dibenzopyron.

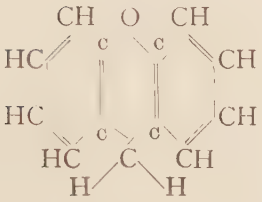
Es wäre nun ohne weiteres anzunehmen, dass beide Körper einerseits das γ-Benzopyron respektive seine Abkömmlinge, und andererseits das γ-Dibenzopyron, das Xanthon, in ihrem chemischen Verhalten sehr viel Aehnlichkeit zeigen. Reduktionsmitteln gegenüber ist das nicht der Fall, denn Xanthon liefert z. B. mit Jodwasserstoffsäure oder durch Zinkstaubdestillation Xanthhydrole und Xanthene,



Xanthon.

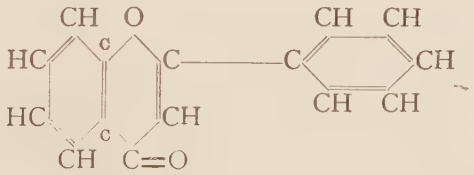


Xanthhydrol.

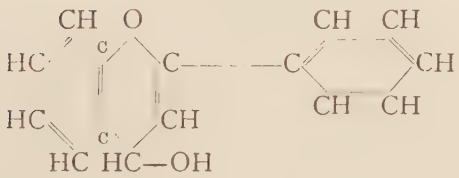


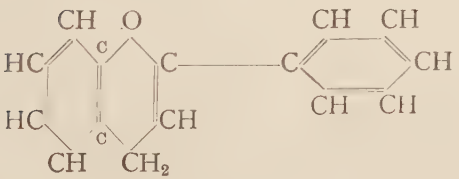
Xanthen.

während diesen analoge Reduktionsprodukte der 1.4-Benzopyrone z. B. des Flavons noch nicht direkt erhalten werden konnten:



1.4-Benzopyron.





C. Bülow und seine Mitarbeiter H. Wagner [1]), W. v. Sicherer [2]) und H. Grotowsky [3]) stellten in den letzten 2 Jahren eine Reihe von Reduktionsprodukten des 2-Phenyl-1.4-benzopyrons synthetisch dar.

Nach einer von Bülow aufgefundenen und von Bülow und Wagner bearbeiteten Synthese erhält man nämlich durch Condensation von 1.3-Diketonen mit mehrwertigen Phenolen dem Xanthhydrol entsprechende Flavonderivate, aus welchen dann durch Reduktion Analoga des Xanthen's dargestellt werden können.

Ein vor 22 Jahren von Nencki und Sieber [4]) gefundener stickstofffreier Farbstoff, das Resacetein, zeigt, wie Bülow [5]) feststellte, in seinem ganzen Verhalten mit den von ihm und seinen Schülern hergestellten Phenoldiketoncondensationsprodukten, den Benzopyranolen, grosse Aehnlichkeit. Hiedurch wurde er veranlasst, das genannte, noch nicht aufgeklärte Produkt näher zu untersuchen. War dieser Farbstoff durch sein Verhalten und seine Bildung aus Resacetophenon höchst wahrscheinlich als ein Benzopyranolabkömmling zu betrachten, so wurde diese Annahme durch die Untersuchung seiner Spaltungsprodukte fast zur Gewissheit.

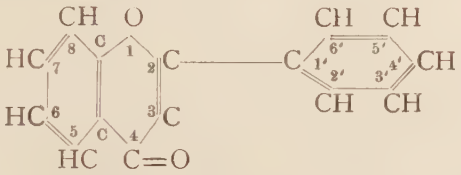
Auf Anregung von Herrn Professor Dr. C. Bülow wurde die Synthese des „Nencki-Sieber'schen Resacetein" von mir ausgeführt, wodurch der unzweifelhafte Beweis für die richtige von C. Bülow zuerst aufgestellte Constitutionsformel desselben erbracht wurde.

Ausserdem werden in dieser Arbeit die bis jetzt über die Benzopyranole gesammelten Erfahrungen insofern erweitert, als in den vorliegenden Fällen die Phenylseitengruppe mit unsymmetrisch substituierten Oxaethylgruppen besetzt ist.

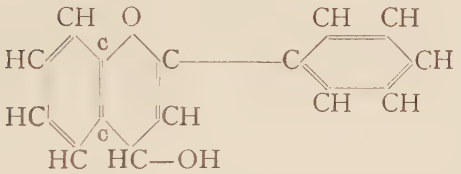
1) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1189; 1783 [1901].
2) „ „ „ „ „ 34, 2368; 3889: 3916 [1901].
3) „ „ „ „ „ 35, 1519; 1799 [1902].
4) Journ. f. prakt. Chemie [2] 23, 541 [1881].
5) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 730 [1903].

Nomenclatur.

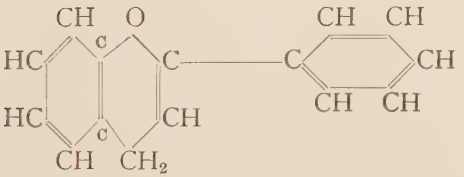
Während St. v. Kostanecky das 1.4-Benzopyron mit Chromon, das 2-Phenyl-γ-Benzopyron mit Flavon, ferner die dem Xanthhydrol und Xanthen entsprechenden Reduktionsprodukte mit Chromanol und Chroman bezeichnet, schlugen Bülow und Wagner [1]) als „o.N." Benzopyron, Benzopyranol und Benzopyran vor. Danach sind die nachstehend formulierten Verbindungen zu bezeichnen als:



2.Phenyl-1.4-benzopyron (Flavon).



2-Phenyl-1.4-benzopyranol.



2-Phenyl-1.4-benzopyran.

wobei die Stellung durch die angegebene Nummerierung ausgedrückt wird.

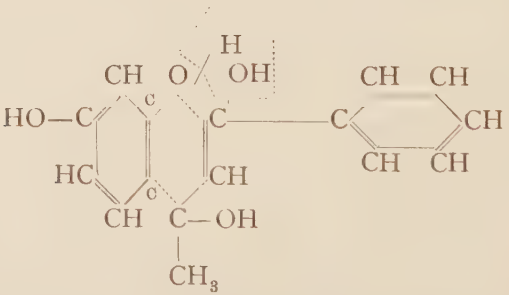
1) Ber. d. d. chem. Ges. 34, pag. 1190 [1901].

Theoretischer Teil.

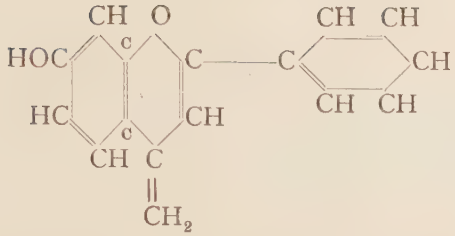
Condensation von 1 . 3-Diketonen mit Phenolen.

Werden aequimolekulare Mengen eines 1 . 3-Diketons und eines Phenols durch entsprechende wasserentziehende Mittel condensiert, so erhält man 1 . 4-Benzopyranolderivate, wobei je nach der Natur des β-Diketons 1 oder 2 Moleküle Wasser abgespalten werden.

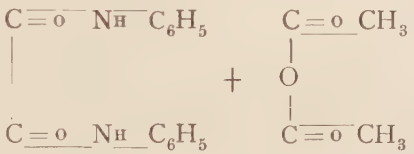
Hiebei tritt eine Hydroxylgruppe des Phenols mit einer OH-Gruppe des in der pseudomeren Enolform reagierenden Diketons und zwar, wenn dasselbe einen Arylrest enthält, das diesem benachbarte, unter Wasseraustritt zusammen. Zugleich wandert aber auch ein dem Phenylhydroxyl benachbartes Wasserstoffatom an die zweite Keto-Gruppe, wobei gleichzeitig Ringschluss stattfindet. Der Reaktionsprozess verläuft daher z. B. zwischen Resorcin und Benzoylaceton folgendermassen:

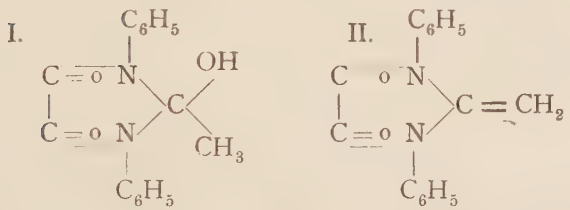


Merkwürdigerweise findet aber bei aliphatischen sowie bei aromatisch-aliphatisch gemischten Diketonen wie bei Benzoylaceton noch ein zweitesmal H_2O-Abspaltung und zwar nachgewiesenermassen zwischen der im Pyranolring befindlichen Carbinolgruppe und dem dieser benachbarten Methylrest statt, so dass dem Endreaktionsprodukt folgende Zusammensetzung zukommt:



So auffallend auch die Vinilidinbindung scheinen mag, so ist sie doch vorhanden und findet eine Stütze an den von H. v. Pechmann und O. Ansel [1]) gefundenen Vinilidinderivaten, welche diese Forscher durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Oxanilide darstellten.

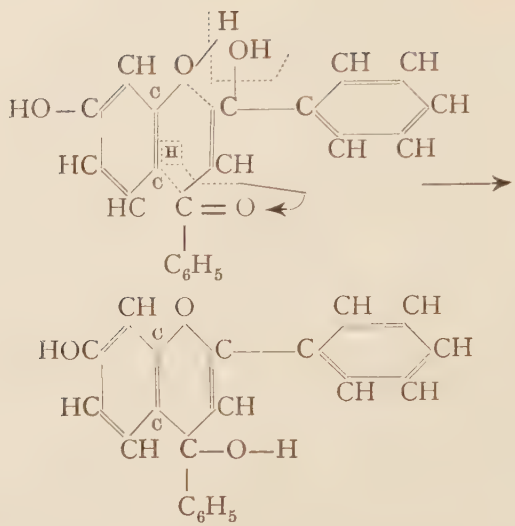




Das Produkt I geht sofort unter Austritt von 1 Mol. H_2O in II, Vinilidinoxanilid, über. v. Pechmann und Ansel gelang es nicht, das bei der Reaktion entstehende Zwischenprodukt zu fassen. Dagegen erhält man den analogen Körper bei den Benzopyranolen, wenn zu beiden Seiten mit aromatischen Resten besetzte 1.3-Diketone zur Anwendung gelangen. Lässt man beispielsweise Dibenzoylmethan mit Resorcin unter den erforderlichen Bedingungen zusammentreten, so entsteht folgender Körper:

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 2792 [1897].

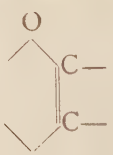


W. v. Sicherer [1]) bewies einerseits durch Analyse dieser Verbindung, dass nur 1 H_2O abgespalten wurde, andererseits das Vorhandensein der freien Carbinolhydroxylgruppe, so dass Wasseraustritt zwischen dieser und dem benachbarten CH ausgeschlossen ist.

Mit Phenolen condensierte β-Diketone reagieren daher immer in der Weise, dass die 1-Keto-Gruppe, welche z. B. in aliphatisch-aromatisch gemischten Diketonen dem Arylrest benachbart ist, in der Enolform, die 3-Keto-Gruppe aber als solche an dem Pyranolringschluss sich beteiligt.

Allgemeines über die Benzopyranole.

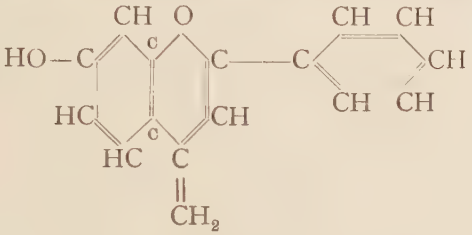
Die Benzopyranole sind entsprechend ihrer Muttersubstanz, dem Flavon, Beizenfarbstoffe, als deren chromogene Gruppe offenbar ein Teil des Pyronrings zu betrachten ist.



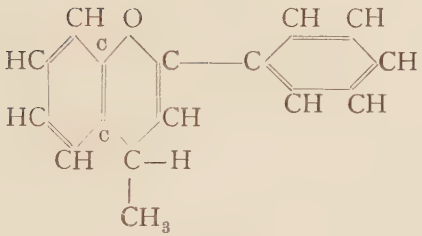
1) W. v. Sicherer: Über Abkömmlinge der 1.4-Benzopyranole, Inaug.-Dissertation.

Ihre Farbnuance ist hauptsächlich durch das in Reaktion getretene Phenol bedingt.

Durch Reduktion können aus ihnen, im Gegensatz zu dem Flavon und seinen direkten Abkömmlingen, farblose Leukobasen erhalten werden, die grosse Neigung zu Sauerstoffaufnahme und Rückbildung des Farbstoffs zeigen.



Farbbase.



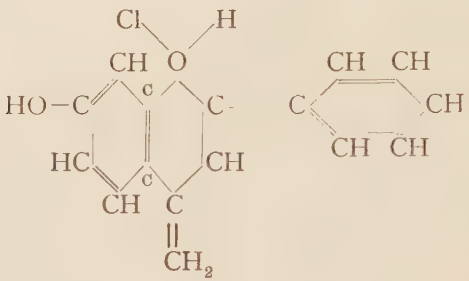
Leukobase.

Sie bilden mit starken Säuren Salze, wie z. B. Chloride, Sulfate, Pikrate u. s. w., die teils krystallwasserfrei, teils wasserhaltig krystallisieren, verhalten sich daher wie schwache Basen, lösen sich, wenn auch oft nur schwer in Alkalien, weshalb sie auch als zwar sehr schwache Säuren betrachtet werden können. Sie besitzen die Fähigkeit Brom zu addieren, lassen sich teilweise acetylieren, benzoylieren und alkylieren und liefern manchmal auch Nitrosoverbindungen.

Ihre Salze werden durch Wasser in die freie Base und Säure zersetzt, es findet mehr oder weniger rasche, wenn auch meist nur teilweise Dissociation statt. Dies ist besonders auch dann der Fall, wenn man die bei der Condensation erhaltenen

chlorwasserstoffsauren Salze noch feucht an der Luft liegen lässt oder gar im Vacuumexsiccator zu trocknen sucht. Hieraus ist man wohl anzunehmen berechtigt, dass die Bindung der Säuren eine ziemlich lockere sein muss.

Durch dieses Verhalten und die von Baeyer und Villinger [1]) experimentell bestätigte Eigenschaft des Sauerstoffs in organischen Verbindungen Salze zu bilden, also vierwertig aufzutreten, liegt es sehr nahe, die Benzopyranolsalze als Oxoniumverbindungen zu betrachten. Darnach besitzt z. B. das Hydrochlorid des Condensationsprodukts aus Benzoylaceton und Resorcin folgende Formel:



Nach v. Kostanecky geben sehr viele vom γ-Benzopyron sich ableitende, in der Natur vorkommende Pflanzenfarbstoffe mit konzentrierter Schwefelsäure stark fluorescierende Lösungen.

Die gleiche Eigenschaft kommt den Benzopyranolen zu, welche als Condensationsprodukte mit Resorcin oder Oxyhydrochinon erhalten werden. Während erstere blau oder gelbgrün, letztere teils intensiv dunkelgrün, teils nur schwach fluorescieren, besitzen die konzentriert schwefelsauren Lösungen der Pyrogallol-, Orcin- oder Ploroglucinderivate, keine Fluorescenz.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2676 [1901].

Darstellung und Charakteristik des Nencki-Sieber'schen Resaceteïns.

Wird ein Gemenge von 1 Gewichtsteil Resorcin und je $1^1/_2$ Gewichtsteilen Chlorzink und Eisessig auf etwa 145^0 bis zum Beginn des Siedens erhitzt, so erhält man beim Versetzen der erkalteten Masse mit viel Wasser hauptsächlich Resacetophenon [1]) neben nur geringen Mengen eines roten Farbstoffs, des Resaceteïns.

Nencki und Sieber [2]) gewannen beim Erhitzen obengenannter Mischung auf über 150^0 ausser Resacetophenon und sehr wenig eines grün fluorescierenden Körpers, den sie Acetfluoresceïn benannten, hauptsächlich Resaceteïn.

Letzteres, ein amorpher dunkelroter Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_4$, ist ganz besonders durch seine dunkelrosarote Lösung in Ammoniak charakterisiert. Mit Alkaliaugen bildet es braunrote Lösungen, welche sich übrigens, wie die ammoniakalische, nur rascher als letztere, beim längeren Stehen dunkel färben und zersetzen. Wird die Lösung in Ammoniak mit Essig- oder Salzsäure neutralisiert, so wird das Resaceteïn wieder ausgefällt; überschüssige Salzsäure erzeugt einen gelbflockigen Niederschlag, das Hydrochlorid.

Mit starken Säuren liefert es verhältnismässig beständige, krystallisierte Salze, so ein in roten Prismen krystallisierendes Hydrochlorid $C_{16}H_{12}O_4 . HCl + 2\,H_2O$ und ein gelbes Sulfat $[C_{16}H_{12}O_4]_2 . SO_4H_2$.

Ausserdem wurde von Rasinski [3]) eine Triacetylverbindung hergestellt, welche sich in Alkali nur unter Zersetzung löste. Ferner liefert es eine Nitrosoverbindung und vermag Brom zu addieren. Seine ammoniakalische Lösung

1) Journ. f. prakt. Chemie 23, 147 [1881].
2) „ „ „ „ „ 541 [1881].
3) „ „ „ „ 26, 58 [1882].

wird durch Behandeln mit Zinkstaub entfärbt, es bildet sich offenbar eine Leukoverbindung, welche Küpeneigenschaften besitzt, da sich die vom Zink abfilterierte ammoniakalische Flüssigkeit rasch wieder färbt.

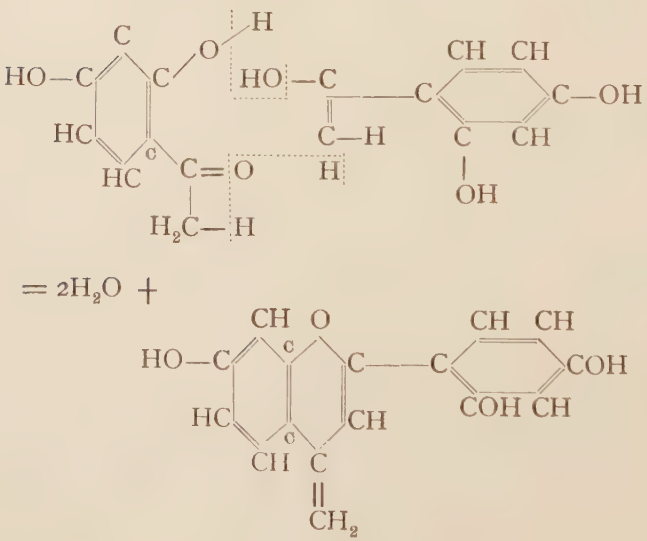
Die konzentriert schwefelsaure Lösung des Resaceteïns fluoresciert stark.

Als Abbaureaktionsprodukte erhielt Bülow [1]) Resacetophenon, Resorcin und wenig Essigsäure.

Das ganze Verhalten des Resaceteïns zeigt also mit dem der Benzopyranole so viel Aehnlichkeit, dass, wenn man vollends dessen Bildung aus Resacetophonon unter dem wasserentziehenden Einfluss des Chlorzinks in Betracht zieht, dasselbe nach folgender Gleichung entstanden gedacht werden kann:

$$[C_8H_8O_3]_2 - {}_2H_2O = C_{16}H_{12}O_4$$

2 Mol. Resacetophenon minus 2 Mol. Wasser = Resaceteïn



1) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 730 [1903].

Darnach wäre das „Nencki-Sieber'sche Resaceteïn" als 2-(2,4,-Dioxyphenyl)- 4 -anhydromethyl- 7 -oxy- 1 . 4 [Benzopyranol] zu bezeichnen, eine Annahme, die mit den oben erwähnten Spaltungsprodukten in völligem Einklang steht und wodurch sich auch das Triacethylderivat, die Brom und Nitrosoverbindung leicht erklären lassen.

Bisher wurden folgende β-Diketone hauptsächlich mit Resorcin, Phloroglucin und Pyrogallol, teilweise aber auch mit Orcin und Oxyhydrochinon condensiert:

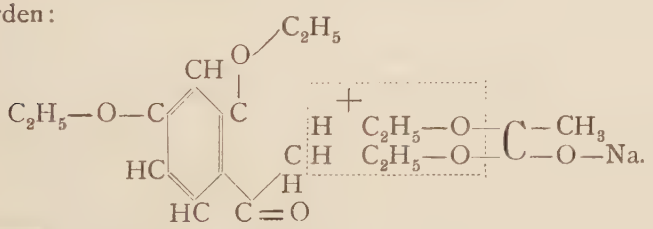
Acetylaceton und Benzoylaceton [1]), Dibenzoylmethan und Benzoylacetaldehyd [2]), und Phenylacetylacetophenon [3]).

Zu den von mir ausgeführten Untersuchungen wurde 2 . 4-Diaethoxybenzoylaceton mit den 5 oben erwähnten mehrwertigen Phenolen condensiert.

Eigenschaften des 2 . 4-Diaethoxybenzoylaceton.

Dieses Diketon wurde schon früher von M. Bloch und St. v. Kostanecky [4]) dargestellt. Sie erhielten es nach Claisen durch Condensation von Resacetophenondiaethyläther und Essigäther mittelst Natrium und Ansäuern der entstandenen Natriumverbindung mittelst Essigsäure.

Der Reaktionsverlauf kann folgendermassen formuliert werden:

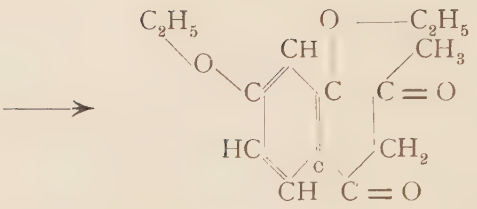


1) H. Wagner, »Synthese von Derivaten des Benzo-4-Pyranols;« Inaug.-Dissert.

2) W. v. Sicherer »Akömmlinge des 1 . 4-Benzopyranols«. Inaug.-Dissertation.

3) H. Grotowsky »Abkömmlinge des 1 . 4-Benzopyranols«. Inaug.-Dissertation.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 471.

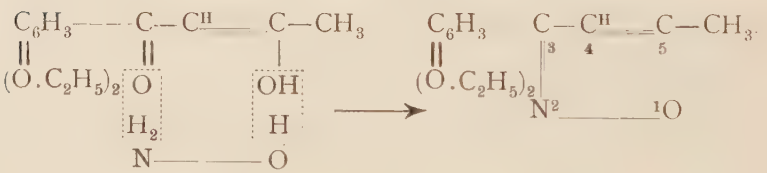


Ausser der Diketonreaktion mit Eisenchlorid untersuchten sie die Verbindung als solche nicht weiter.

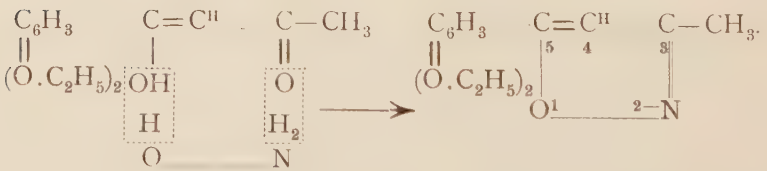
Das 2.4-Diaethoxybenzoylaceton liefert durch Behandeln mit Kupferacetatlösung ein krystallinisches Kupfersalz, wie alle Diketone und kann auf diese Weise gereinigt werden.

Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht ein gut krystallisierendes Isoxazol, welches sich aus einem intermediär entstandenen Monoxim durch weitere Wasserabspaltung mit der zweiten in Enolform reagierenden Keto-Gruppe bildet. Je nachdem man die Oximbildung an der einen oder anderen C-O-Gruppe entstanden annimmt, können 2 isomere Formeln für das erhaltene Isoxazol aufgestellt werden.

I.

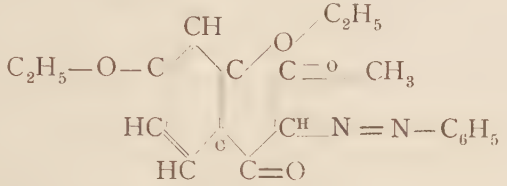


II.



Da nicht festgestellt werden konnte, nach welcher von beiden möglichen Arten die Reaktion eingetreten ist, so wurde es als 3-(5)-Phenyl — [2,-4,-dioxaethyl] — 5-(3)-methyl-isoxazol bezeichnet.

Die zwischen den beiden Ketogruppen befindliche Methylengruppe kann mit Diazoverbindungen, z. B. mit salzsaurem Diazobenzol charakterisiert werden, wodurch man zum [Anilin-azo]-2.4-diaethoxybenzoylaceton gelangt.



Da der Resacetophenondiaethyläther, dessen Schmelzpunkt übrigens nicht wie in der Literatur angegeben zwischen 74—75°, sondern bei 70° liegt, nur etwas umständlich hergestellt werden kann, so wurde auch versucht, Essigester und die normale Diacethylverbindung [1]) des Resacetophenons in absolut ätherischer Lösung mittelst Natrium zu kondensieren. Es wurden jedoch, wie vorauszusehen war, die Acethylgruppen abgespalten, so dass auf diese Weise kein verwertbares Reaktionsprodukt erhalten werden konnte.

Condensation von 2.4-Diaethoxybenzoylaceton mit mehrwertigen Phenolen.

Schon Bülow und seine Mitarbeiter H. Wagner, W. v. Sicherer und H. Grotowsky fanden bei ihren Untersuchungen über die Kondensationsprodukte vou β-Diketonen mit Phenolen, dass eine Reaktion nur dann eintritt und eine befriedigende Ausbeute liefert, wenn die angewandten Phenole Hydroxylgruppen in meta-Stellung enthalten. Diese Beobachtung deckt sich mit dem von H. v. Pechmann [2]) und seinen Schülern bei der Untersuchung der Cumarine und der Umbelliferone gefundenen Verhalten, welches 1.3-Ketosäuren bei der Kondensation mit Phenolen zeigen.

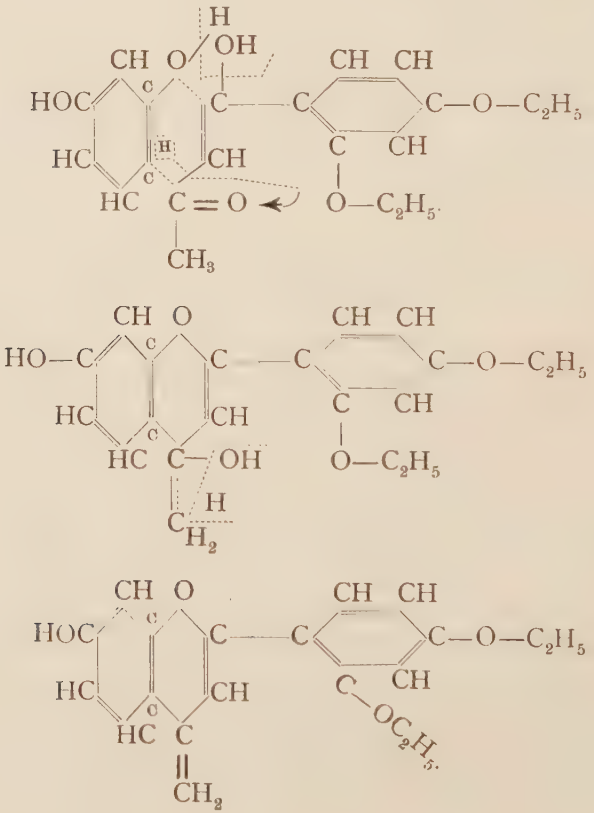
---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 297 [98].

2) v. Pechmann und C. Duisburg: Condens. v. Phenolen mit Acetessigester. Ber. d. d. chem. Ges. 22, 3681.

Grotowsky fand z. B., dass der Versuch, Phenol oder Hydrochinon und Phenylacetylaceton in eisessigsaurer Lösung mittelst gasförmigem, getrocknetem Chlorwasserstoff zu kondensieren, keine fassbaren Körper liefert.

Werden Resorcin, Orcin, Pyrogallol, Phloroglucin oder Oxyhydrochinon mit 2.4-Diaethoxybenzoylaceton kondensiert, so gewinnt man die sich bildenden orange, rotorange oder dunkelrot gefärbten Benzopyranole in quantitativer oder fast quantitativer Ausbeute. Durch die einwirkende Chlorwasserstoffsäure findet hiebei immer Austritt von 2 Molekülen Wasser unter Bildung der 1.4-Anhydrobenzopyranole statt. Mit Resorcin verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:



Zwischen einem Phenolhydroxyl und der dem Phenylrest benachbarten Ketogruppe, welche in der Enolform reagiert, findet zunächst Wasserabspaltung statt. Sodann lagert sich der Kernwasserstoff, welcher zu der in Reaktion getretenen Phenolhydroxylgruppe orthoständig ist, unter gleichzeitigem Ringschluss an die zweite CO-Gruppe an. Die hiedurch entstandene, zu dem hèterocyclischen Sauerstoff in para-Stellung befindliche Hydroxylgruppe vereinigt sich unter weiterem Wasseraustritt mit einem H der benachbarten Methylgruppe, wodurch Vinylidinbindung stattfindet. Das Reaktionsprodukt ist somit, da bei der Kondensation das salzsaure Salz entsteht, als Hydrochlorid des 2. — (2.4-Diäthoxyphenyl) — 4-anhydromethyl — 7-oxy — [1.4-benzopyranol] zu bezeichnen.

Die freien Farbstoffe sind vermöge des in ihnen enthaltenen Pyronrings, dessen heterocyclischem, vierwertigem Sauerstoffatom nach den Untersuchungen von Baeyer die Basicität zuzuschreiben ist, von schwach basischer Natur.

Sämtliche Hydrochloride der 5 Kondensationsprodukte verlieren im Vacuum Salzsäure, teilweise auch schon beim Liegen an der Luft, wodurch es oft sehr erschwert wird, gut stimmende Analysenresultate zu erhalten.

Mit Wasser dissocieren die chlorwasserstoffsauren Salze je nach den Bedingungen mehr oder weniger in freie Säure und Base. Wird z. B. das Hydrochlorid des Phloroglucinkondensationsprodukts mit Wasser zum Sieden erhitzt, so tritt beinahe vollständige Dissoziation ein.

Während die salzsauren Salze der Resorcin-Pyrogallol- und Phloroglucin-Kondensationen wasserfrei krystallisieren, enthalten die mit Oxyhydrochinon $1^1/_2$ und mit Orcin 5 Moleküle Krystallwasser.

Was die Löslichkeit anbetrifft, so ist das Hydrochlorid des mit Phloroglucin entstandenen Benzopyranols am schwersten löslich. Auf dasselbe folgen dann in absteigender Reihe das des Resorcins, Pyrogallols, Oxyhydrochinons und Orcins. Letzteres ist sehr leicht löslich.

In gleicher Weise verhält sich die Löslichkeit der freien Farbstoffbasen, welche auch durchweg krystallisch erhalten werden konnten.

Die früher hergestellten Benzopyranolbasen waren fast insgesamt amorph und ergaben deshalb vielfach nur ungenau stimmende Analysenresultate. Durch die in der Phenylseitengruppe des Benzopyranolrings vorhandenen Oxyalkylreste scheint die Krystallisationsfähigkeit der freien Basen wesentlich begünstigt zu werden. Auch sie krystallisieren teils wasserhaltig, teils wasserfrei, stimmen aber hierin nicht immer mit den Hydrochloriden überein. Die freien Resorcin-Phloroglucin- und Oxyhydrochinonbasen enthalten kein, die Pyrogallol- 1 Molekül und die Orcinbase $^1/_2$ Molekül Krystallwasser. Sie wurden entweder durch Krystallisation aus Alkohol, wie die Phloroglucin- und Oxyhydrochinon-Base, oder durch Lösen in siedendem Alkohol, vorsichtigem Zusatz von heissem Wasser ung langsamem Erkaltenlassen, wie die Resorcin-Pyrogallol- und Orcin-Base, erhalten. Werden die konzentrierten, wässrig-alkoholischen Hydrochloridlösungen heiss mit Natriumacetat gefällt, so erhält man die Basen in mikrokrystallischer Form. Weitaus am schwersten krystallisiert die Orcinbase, die wie die Pyrogallolbase nicht erst durch Wasseraufnahme krystallinisch zu werden scheint. Letztere enthält nämlich sowohl in krystallisiertem als auch amorphem Zustand 1 Molekül Wasser.

Ausser mit Salzsäure bilden die Kondensationsprodukte mit Schwefelsäure, Platinchlorwasserstoffsäure und Pikrinsäure, krystallinische, grösstenteils schwer lösliche und meist wasserfreie Salze. Hiedurch ist aber erwiesen, dass wirklich die Anhydroform mit der eigentümlichen Vinylidinbindung anzunehmen ist, denn ausser den genannten Hydrochloriden sind die Pikrate der 5 Kondensationsprodukte, welche in 2 . 4-Stellung Aethoxygruppen enthalten, ferner einzelne Sulfate und die platinchlorwasserstoffsauren Salze wasserfrei. Deshalb ist das in einzelnen Salzen und auch Basen vorkommende

Wasser ohne Zweifel als Krystallwasser zu betrachten, zumal da letzteres z. B. im Sulfat des Resorcinkondensationsprodukts, ohne dass dasselbe in seinem Aussehen verändert wird, durch Trocknen bei 100° direkt bestimmt werden kann.

Entalkylierung der Kondensationsprodukte, Resaceteïnsynthese.

Wird das Hydrochlorid des 2. — (2.4-Diaethoxyphenyl) — 4-anhydromethyl — 7-oxy — [1.4-benzopyranol] durch Erhitzen unter Druck mit konzentrierter Salzsäure oder Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure entalkyliert, so erhält man einen Körper, der in seinem ganzen Verhalten und seiner empirischen Zusammensetzung nach dem Nencki-Sieberschen Resaceteïn entspricht. Letzteres ist dementsprechend als 2. — (2.4-Dioxyphenyl) — 4-anhydromethyl — 7-oxy — [1.4-benzopyranol] aufzufassen.

Nachfolgendes ganz analoges Verhalten beweist seine Idendität mit dem Resaceteïn:

1) Das Entalkylierungsprodukt löst sich in Ammoniak prächtig dunkelrosarot, woraus sich durch Neutralisation mit Salzsäure oder Essigsäure das freie synthetische Resaceteïn in roten Flocken abscheidet.

2) Wird eine ammoniakalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, so fällt gelbflockiges Hydrochlorid aus.

3) Wird das im getrockneten Zustand dunkelrote 2. — (2.4-Dioxyphenyl) — 4-anhydromethyl — 7-oxy — [1.4-benzopyranol] in heisser verdünnter Salzsäure 1:30 gelöst, so erhält man das Hydrochlorid in glänzenden, roten Nadeln.

4) Es ist in Alkohol sehr schwer löslich und kann hiedurch von dem bei höherer Temperatur entstehenden Acetfluoresceïn getrennt werden.

5) Pikrinsäure fällt aus stark verdünnt salzsaurer Lösung ein mit 1 Molekül Wasser krystallisierendes Pikrat, das mit einem von C. Bülow zur Kontrolle gleichzeitig hergestellten pikrinsaurem Salz des Resaceteïn vollständig übereinstimmt.

6) Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid erhält man rote, prachtvoll goldglänzende Krystalle, die Triacetylverbindung, welche mit der von Rasinsky hergestellten identisch ist und also auch gleichen Schmelzpunkt besitzt.

7) In ammoniakalischer Lösung reduziert, zeigt der Körper Küpeneigenschaft.

Hieraus geht zur Genüge die Übereinstimmung des 2. — (2-4-Dioxyphenyl — 4-anhydromethyl — 7-oxy — [1.4-benzopyranol] mit dem Nencki-Sieber'schen Resaceteïn hervor, die ausserdem noch durch die Analyse eines Hydrochlorids, des Pikrats der Triacetylverbindung, wie auch der freien Base selbst bewiesen worden ist. Sein chemisches Verhalten weist aber auch viel Analogien mit dem Brasilin auf, wovon hier nur noch die beiden gemeinsame Bildung krystallisierter Ammoniakverbindungen erwähnt sein möge.

Das Entalkylierungsprodukt der Orcinkondensation zeigt mit dem des Resorcin grosse Ähnlichkeit, unterscheidet sich aber andererseits durch seine Löslichkeit in Alkohol. Ferner sind sein Hydrochlorid und Pikrat dunkler gefärbt, welch letzteres mit $^1/_2$ Molekül Wasser krystallisiert.

Nachweis der freien Hydroxylgruppen.

Dieselben liessen sich nur in den aus Resorcin, Pyrogallol und Oxyhydrochinon und 2.4-Diäthoxybenzoylaceton erhaltenen Benzopyranolen durch Acetylierung nachweisen. Nur in ganz konzentrierten Lösungen der Hydrochloride oder der getrockneten Basen in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat und etwas Chlorzink können die Acetylderivate hergestellt werden. Sie werden in schlechter Ausbeute erhalten, sind krystallinisch und sehr schwer löslich. Aus der Mutterlauge scheiden sich durch Wasserzusatz geringe Mengen gelblicher Krystalle aus, die aber von der entstandenen Schmiere nicht getrennt werden konnten.

Vom Phloroglucin- und Orcinkondensationsprodukt konnten keine Acethylderivate erhalten werden.

Zahlreiche Benzoylierungsversuche nach der Schotten-Baumann'schen Reaktion, sowie mit Pyridin und Benzoylchlorid waren erfolglos. Zwar wurden öfters geringe Mengen gelbgefärbter, flockiger Niederschläge erhalten, die, auf Ton getrocknet, umzukrystallisieren versucht wurden, ohne dass es aber gelang, ein Benzoylierungsprodukt zu fassen.

Ausserdem wurden die Hydrochloride in 2—3 % Natriumalkoholatlösung mittelst Jodaethyl wiederholt zu alkylieren versucht, es war jedoch nicht möglich, ein Aethylierungsprodukt zu isolieren, da rasch Zersetzung eintritt.

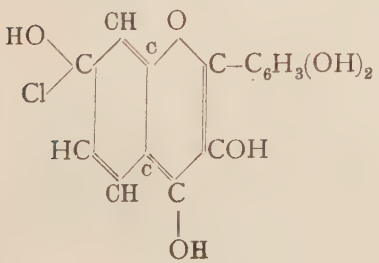
Nachweis der pseudomeren chinoiden Form.

Obgleich die hergestellten Benzopyranole respektive deren Hydrochloride in Alkalilaugen, wenn auch unter teilweiser Zersetzung, nur schwer und meist erst beim Erhitzen, in Natriumalkoholatlösung aber schon bei gewöhnlicher Temperatur löslich sind, was ebenso wie die Acetylierbarkeit für das Vorhandensein freier phenolischer Hydroxylgruppen spricht, so ist dies doch nicht immer der Fall.

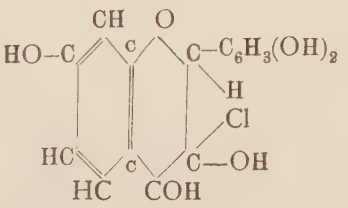
Da sich in den Phloroglucin- und Orcin-Kondensationsprodukten, die ihrer Entstehung nach vorhandenen freien Hydroxylgruppen absolut nicht nachweisen liessen, so lag es, zumal da überhaupt vielen Farbstoffen chinoide Bindung zugeschrieben wird, nahe, auch hier auf solche zu untersuchen.

A. G. Perkin nahm für Salze der Flavonabkömmlinge z. B. das salzsaure Fisetin eine chinoide I und nicht chinoide II Struktur an.

I.

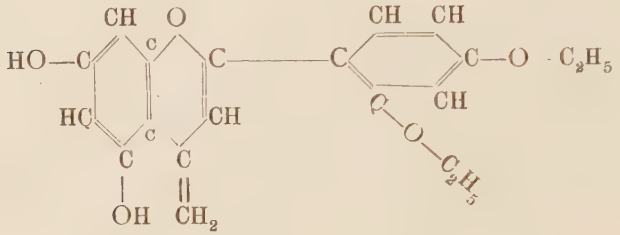


II.

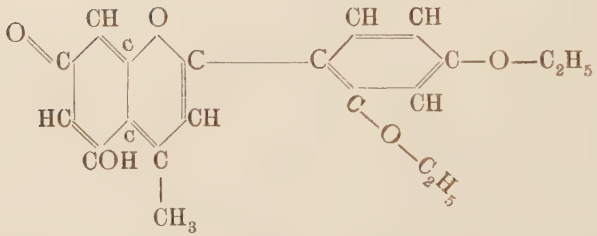


Darnach wären fürs Phloroglucinkondensationsprodukt folgende 2 Formeln anzunehmen:

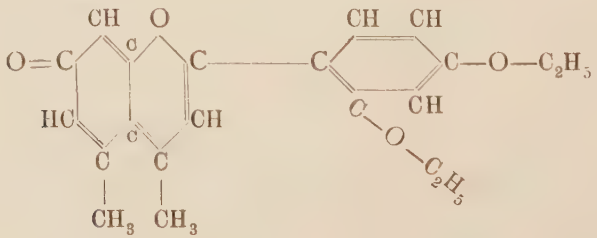
II.



I.



Während es bei dem mit Phloroglucin hergestellten Benzopyranol infolge seiner ausserordentlichen Schwerlöslichkeit nicht möglich war, die Chinonbindung direkt nachzuweisen, wurde mit dem Orcinkondensationsprodukt ein Phenylhydrazon erhalten, wodurch der Beweis für dessen chinoide Form erbracht ist.



Dies darf jedenfalls auch für das Phloroglucinkondensationsprodukt angenommen werden, wenn man beim Nachweis der freien OH-Gruppen dessen analoges Verhalten mit

dem des Orcinkondensationsprodukts und weiter die Fähigkeit des freien Phloroglucins nach der Triketohexamethylenform zu reagieren, in Betracht zieht. Es ist zwar anzunehmen dass die verschiedenen Kondensationen der angewandten mehrwertigen Phenole mit demselben β-Diketon gleich konstituierte Benzopyranole liefern. Deshalb wurden, wenn auch ohne Erfolg, die mit Resorcin, Pyrogallol und Oxyhydchinon hergestellten Reaktionsprodukte auf chinoide Bindung hin untersucht, da es ja nicht ausgeschlossen ist, dass genannte Körper tautomer reagieren. Letztere Annahme gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass sich die Phloroglucin- und Orcin-Kondensations-Produkte, wenn auch nur schwer, in Alkalien lösen.

Konstitutionsbeweis:

Spaltung.

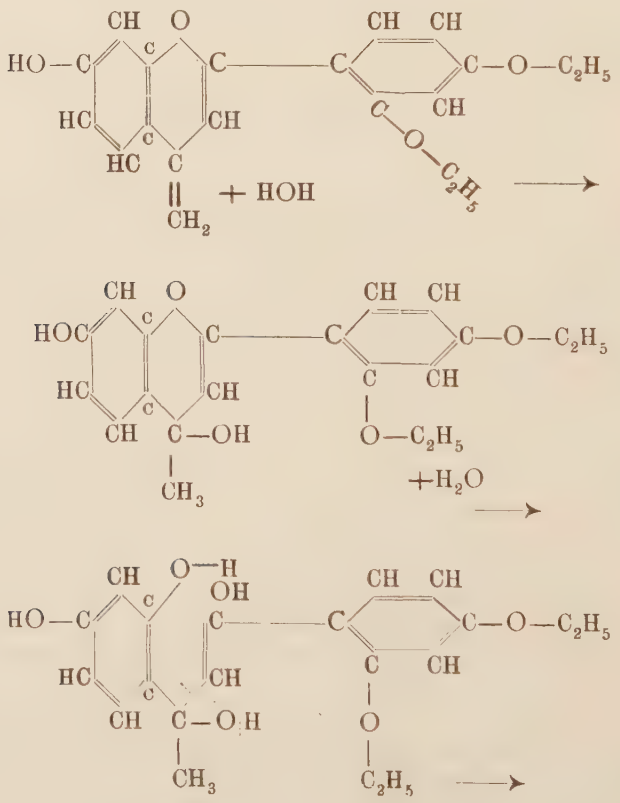
Um die Konstitution der Benzopyranole zu beweisen, ist die von Hlasiwetz und Piccard angewandte Spaltung mit fixem Alkali ganz besonders geeignet. Die auf diese Weise erhaltenen Abbaureaktionsprodukte ermöglichen auch die in der Natur vorkommenden Flavonpflanzenfarbstoffe synthetisch herzustellen.

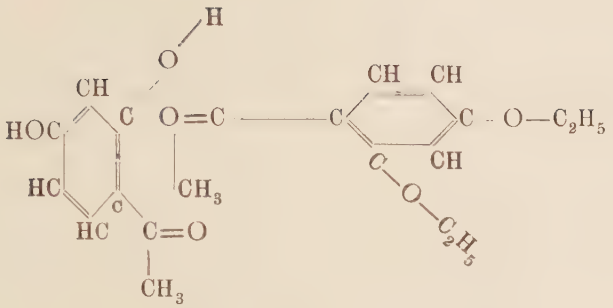
Die aus 2.4-Diaethoxybenzoylaceton mit Phenolen dargestellten Benzopyranole lassen sich nur schwer vollständig aufspalten. Zur Anwendung gelangte 2. — (2,4,-Diaethoxyphenyl) — 4-anhydromethy — 7-oxy — [1.4-benzopyranol], welches mit 10% Natronlauge mehrere Tage zum Sieden erhitzt werden musste, um die verhältnismässig kleine Menge des entstandenen Resacetophenondiaethyläther, welche sonst in wenigen Stunden übergeht, mit den Wasserdämpfen überzutreiben. Daneben wurden Resacetophenon, Resorcin und wenig Essigsäure als Spaltungsprodukte erhalten.

Hieraus folgt, dass als Spaltungsprodukte des entalkylierten 2. — (2,4,-Dioxyphenyl) — 4-anhydromethyl — 7-oxy-

— [1.4-benzopyranol], Resacetophenon, Resorcin und wenig Essigsäure auftreten müssen. Diese stimmen aber vollständig mit den von C. Bülow beim Abbau des Resacetin erhaltenen überein, womit also direkt bewiesen wird, dass das 2. — (2,4,-Dioxyphenyl) — 4-anhydromethyl — 7-oxy — [1.4-benzopyranol] mit dem Nencki-Sieber'schen Resacetin identisch ist.

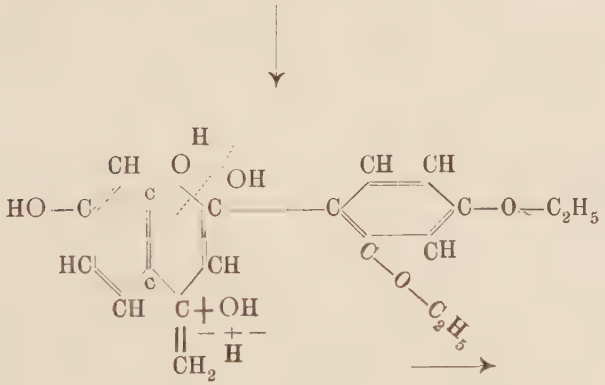
Die Spaltung kann in zweifacher Weise, nämlich als Keton- oder als Säure-Spaltung stattfinden, was nachstehende Formeln veranschaulichen:

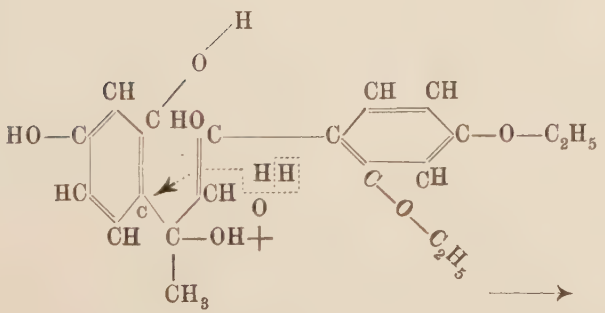


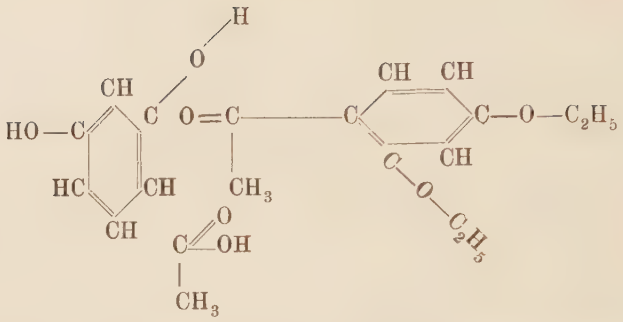


Resacetophenon + Resacetophenondiäthyläther entsteht unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser bei der Ketonspaltung.

Nebenher, aber in geringerem Masse findet Säurespaltung statt.







Hiebei entsteht Resorcin, Resacetophenondiaethyläther und Essigsäure unter Aufnahme von 3 Molekülen Wasser.

Die oben erwähnten Spaltungsprodukte bestätigen, dass die Aufspaltung nach beiden Richtungen vor sich ging. Resacetophenondiaethyläther und Resacetophenon wurden in grösserer, Resorcin und Essigsäure in weit geringerer Menge erhalten, woraus hervorgeht, dass als Hauptreaktion Ketonspaltung und als Nebenreaktion Säurespaltung sattfindet.

Aus diesem Ergebnis können die Spaltungsprodukte der anderen 4 von mir noch hergestellten Benzopyranole leicht abgeleitet werden.

Das als Abbaureaktionsprodukt nachgewiesene Resacetophenon beweist, dass ein einer Hydroxylgruppe benachbartes Kernwasserstoffatom des angewandten Resorcin in Reaktion getreten ist und daher an einer zu einem OH-orthoständigen CH-Ringschluss stattfand. Ferner ist ersichtlich, dass in 4-Stellung die Anhydromethyl resp. Methylengruppe sich befinden muss. Andererseits ist man durch den erhaltenen Resacetophenondiäthyläther, die Diäthoxyphenylgruppe in 2-Stellung anzunehmen berechtigt, was mit den über die Benzopyranole schon früher gemachten Beobachtungen in vollständigem Einklang steht.

Stellung der freien OH-Gruppen und der Methylgruppe im Orcinkondensationsprodukt.

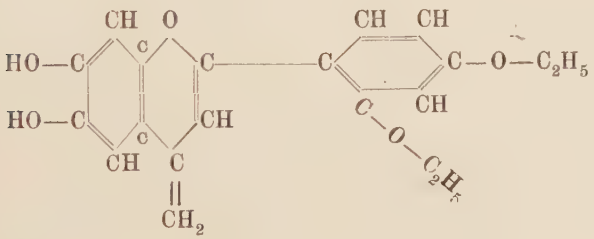
Beim Pyrogallolkondensationsprodukt können die zwei freien Hxdroxylgruppen nach dem über die Spaltung oben Angeführten nur die Stellungen 7 und 8 einnehmen.

Ebenso verhält sich das Phloroglucinkondensationsprodukt, in dem sich in 5-Stellung eine OH-Gruppe, in 7-Stellung die tautomere Chinongruppe (CO) befindet.

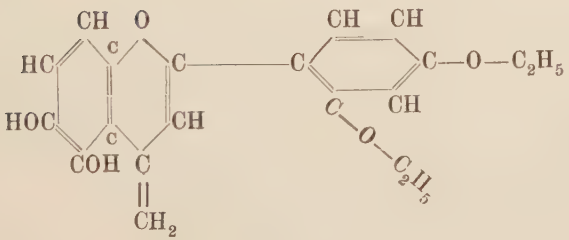
Beim Resorcinkondensationsprodukt muss die freie OH-Gruppe an C_7 stehen, denn die Spaltung lieferte ja Resorcin und Resacetophenon. Letzteres schliesst eine ebenfalls mögliche Stellung in 5 aus.

Die Stellung der Hydroxylgruppen im Oxyhydrochinonkondensationsprodukt konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Von den 4 möglichen Isomeren ist, da ein einheitliches Reaktionsprodukt erhalten wurde, offenbar nur eine als entstanden anzunehmen.

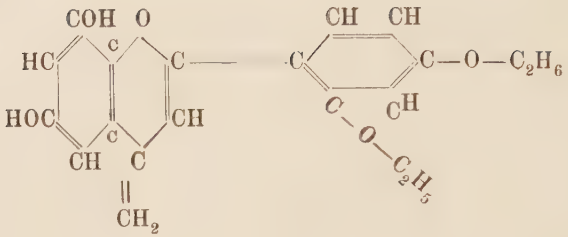
I.



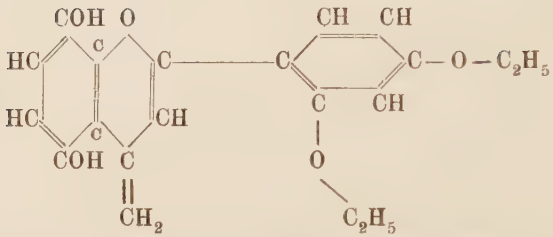
II.



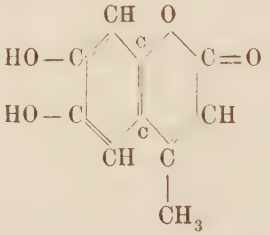
III.



IV.

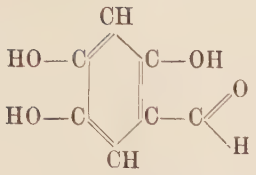


Am wahrscheinlichsten scheint mir Formel I zu sein, denn der Körper fluoresziert sehr stark wie das Resorcinkondensationsprodukt, welches zweifellos in 7 eine OH-Gruppe enthält. Dann enthielten aber auch H. v. Pechmann und E. v. Kraft bei der Kondensation von Acetessigester mit Oxyhydrochinon 3-Methyläskuletin,[1]) das nach Gattermann,[2]) welcher das Äskuletin aus Oxyhydrochinonaldehyd synthetisch gewann, folgende Struktur besitzt:



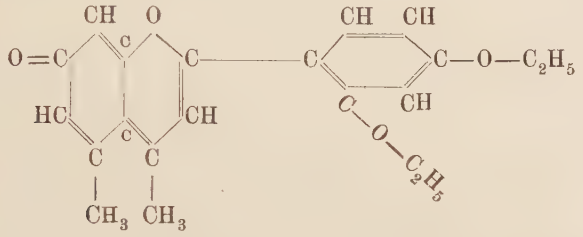
Da die Aldehydgruppe bei allen Oxyaldehyden, die mit Blausäure synthetisiert wurden in para-Stellung sich befindet, so kommt dem Oxyhydrochinonaldehyd [3]) folgende Formel zu:

1) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 428 [1901].
2) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 288 [1899].
3) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 283.



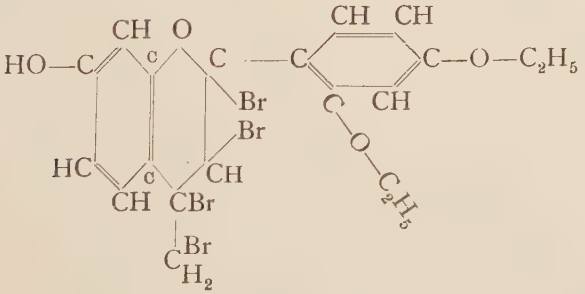
Dementsprechend wäre dem Oxyhydrochinonkondensationsprodukt Formel I zuzuschreiben.

Aus der chinoiden Form des Orcinkondensationsprodukts geht dessen Struktur ohne weiteres hervor; sie muss folgende sein:



Nachweis der Doppelbindungen in der Anhydromethylpyranolform.

Um sowohl die Vinylidinbindung als auch die doppelte Bindung zwischen den in 2- und 3-Stellung befindlichen C-Atomen nachzuweisen wurde ein Bromadditionsprodukt hergestellt, in dem durch eine essigsaure Lösung des Resorcinkondensationsprodukts langsam Bromdämpfe durchgesaugt wurden. Dem entstandenen braunroten Niederschlag kommt folgende Formel zu:

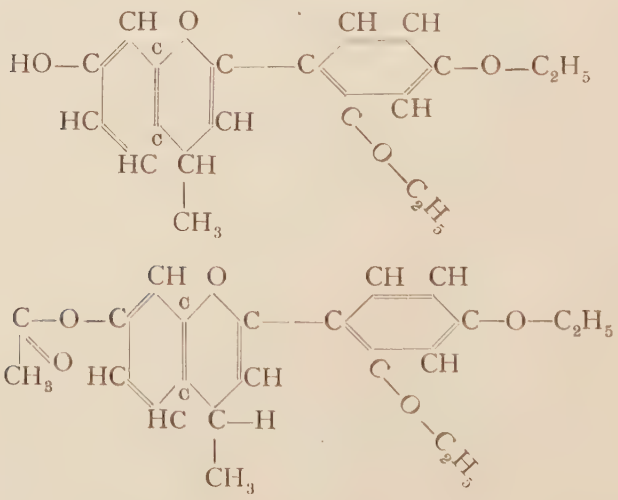


Er enthält 4 Atome Brom, lässt sich jedoch nicht reinigen.

Reduktion zu Pyranen.

Werden die freien Basen der gewonnenen Benzopyranole mit Zinkstaub und Essigsäure anhaltend gekocht, so findet Anlagerung von 2 H-Atomen statt. Aus den stets noch etwas gelb gefärbten essigsauren Lösungen können durch Ausfällen mit Wasser fast farblose Leukobasen erhalten werden. Sie sind aber nur schwer zu reinigen, geben schlecht stimmende Analysenresultate und färben sich in feuchtem Zustand durch Oxydation rasch dunkler

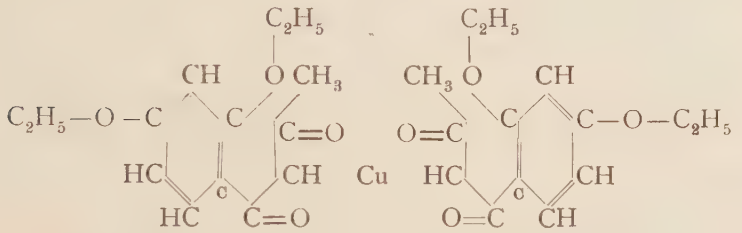
Zur Darstellung von Pyranen sind die Acetylverbindungen weit besser geeignet, welche wie die freien Basen, aber bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid dargestellt werden. Sie sind gegen den oxydierenden Einfluss der Luft beständiger, können daher auch rein und farblos erhalten werden. Die Reduktionsprodukte des 2. —(2,4,-Diaethoxyphenyl) — 4-anhydromethyl — 7-oxy — [1.4-benzopyranol] und dessen Acetylverbindung sind nicht krystallinisch.



Experimenteller Teil.

I. Darstellung einiger Derivate des 2.4-Diaethoxybenzoylaceton.

Kupfersalz des 2.4-Diaethoxybenzoylaceton:



Die von M. Bloch und St. v. Kostanecky [1]) angegebene Vorschrift für das 2,4-Diaethoxybenzoylaceton wurde nach der patentierten Methode [2]) zur Herstellung von Diketonen folgendermassen abgeändert, wodurch dasselbe in besserer Ausbeute und rascher in reinem Zustand erhalten wird.

56 gr. Resacetophenondiaethyläther (1 Molekül) werden in einem Gemenge von 120 gr. absolutem Äther und 60 gr. getrocknetem, frisch destilliertem Essigäther gelöst und durch Zusatz von 7 gr. Natriumdraht (etwa 1 1/2 Molekül) unter Eiswasserkühlung kondensiert. Nach etwa halbstündiger Kühlung unter öfterem Umschwenken lässt man ungefähr 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Schon nach ungefähr zwei Stunden ist die hellgelbe Reaktionsmasse, die mit einem Natronkalkrohr verschlossen wird, fest geworden.

Zur Reinigung wird das entstandene Natriumsalz des Diketons mit dem doppelten Volumen Äther versetzt, mit

1) (M. Bloch und St. v. Kostanecky) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 471.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 23, Ref. 40 [1890].

Essigsäure angesäuert und mit überschüssiger Kupferacetatlösung unter häufigem Umschütteln 1—2 Tage über Eis gestellt. Das erhaltene Kupfersalz wird gesammelt und mit kaltem Alkohol und Äther gut ausgewaschen.

Zur Analyse wird es aus Benzol oder besser aus Chloroform, von denen es wechselnde Mengen in den Krystallen zurückhält, umkrystallisiert und fein zerrieben im wiederholt evakuierten Exsiccator getrocknet.

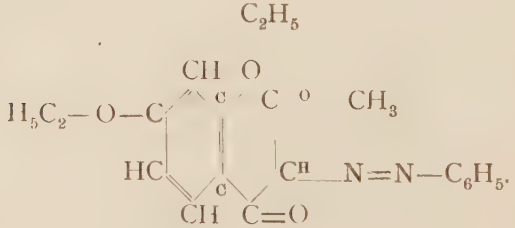
Graugrüne mikrokrystallinische Plättchen vom Smp. 171°.

I. 0,1136 gr. Substanz gaben 0,2487 gr. CO_2 und 0,0624 gr. H_2O
II. 0,1694 „ „ „ 0,0240 „ Cu_2S oder 0,0191 gr. Cu.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{28}H_{34}O_8Cu$ (561,5)	I.	II.
C = 59,83 %	59,68 %	
H = 6,05 %	6,07 %	
Cu = 11,31 %		11,27 %.

Wird das Kupferdiketon auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Äther extrahiert und dieser grösstenteils abdestilliert, so erhält man beim Verdunsten des Rückstandes das 2.4-Diaethoxybenzoylaceton, welches durch einmalige Umkrystallisation aus Alkohol rein und farblos gewonnen wird. Auf diese Weise erhält man das 1.3-Diketon in einer Ausbeute von etwa 45 % des angewandten Resacetophenondiaethyläther.

[Anilin-azo] — 2.4-Diaethoxybenzoylaceton.



Eine Auflösung von 3,75 gr. 2.4-Diaethoxybenzoylaceton in 130 gr. Alkohol wird mit einer Diazoniumchloridlösung, welche aus 1,5 gr. Anilin, 5 gr. 38 % Salzsäure, 10 gr. Wasser und einer konzentriert wässrigen 1,2 gr. Natriumnitrit enthaltenden Solution hergestellt wurde, vermischt. Auf Zusatz einer gesättigten 3.5 gr. Natriumacetat enthaltenden wässrigen Lösung entsteht ein gelber, gequollener Niederschlag, der durch Umschwenken allmählich wieder in Lösung gebracht werden kann. Nach halbtägigem ruhigem Stehen sind reichlich Krystalle ausgeschieden, die zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert werden. Lässt man die Mutterlauge längere Zeit in der Kälte stehen, so erhält man noch eine nicht unbedeutende Menge weiterer Krystalle.

Das Rohprodukt wird in sehr guter Ausbeute erhalten.

Quadratische oder länglich viereckige, gelbe, glänzende Krystalle, deren Schmelzpunkt zwischen 82 und 83° liegt.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Pyridin, löst sich dagegen nicht in Ligroin und Wasser. Versucht man mit letzterem bei der Herstellung auszufällen, so findet unter ölig schmieriger Abscheidung Zersetzung statt.

In der rotbraunen, konzentriert schwefelsauren Lösung entsteht beim Verdünnen mit Wasser hellgelbe Färbung. — Oxydationsmittel verändern die saure Lösung nicht.

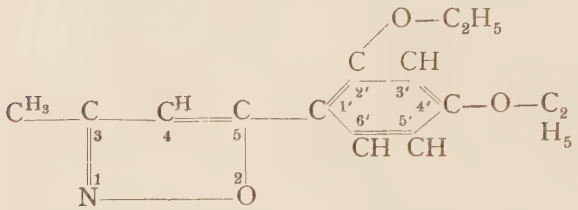
Durch Reduktion mit Zinkstaub tritt sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung Entfärbung ein.

I. 0,1698 gr. Substanz gaben 0,4224 gr. CO_2 und 0,0988 gr. H_2O

II. 0,1896 „ „ „ 13,3 ccm N bei 13,2° und 731 mm.

Berechnet für;	Gefunden:	
$C_{20}H_{22}O_4N_2$ (354)	I.	II.
C = 67,8 %	67,8 %	
H = 6,21 %	6,42 %	
N = 7,91 %		7,96 %

3(5)-Methyl — 5(3)-diaethoxyphenyl — [isoxazol]



3,75 gr. (1 Molekül) 2,4-Diathoxybenzoylaceton werden in 30 gr. Alkohol gelöst, mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 1,5 gr. (etwas mehr als 1 Molekül) salzsaurem Hydroxylamin versetzt und $2^1/_2$ Stunden unter Rückflusskühlung in gelindem Sieden erhalten. Wenn sodann Eisenchlorid die bekannte, auf Rotfärbung beruhende β-Diketon-Reaktion nicht mehr hervorruft, wird zur Krystallisation stehen gelassen. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallinisch ab, welches durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Der Rest des in der Mutterlauge noch gelösten Isoxazols wird durch Versetzen mit Wasser vollends ausgefällt.

Farblose, lange, seidenglänzende Prismen, die bei 126,5° schmelzen.

Es ist beinahe unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, etwas mehr in Äther, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform.

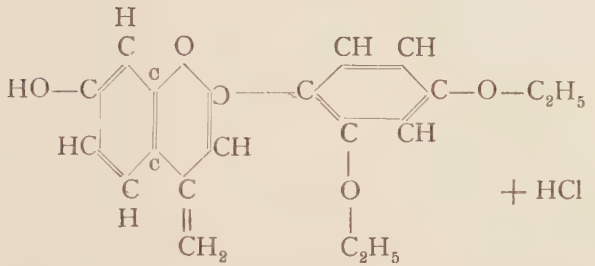
I. 0,1795 gr. Substanz gaben 0,4468 gr. CO_2 und 0,1118 gr. H_2O
II. 0,2038 „ „ „ 0,5076 „ CO_2 „ 0,1254 „ H_2O
III. 0,1640 „ „ „ 8,4 ccm N bei 15,6° und 725 mm.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{14}H_{17}O_3N$ (247)	I.	II.	III.
C = 68,0%	67,85%	67,90%	
H = 6,88%	6,90%	6,82%	
N = 5,66%			5,68%.

II. Condensation mehrwertiger Phenole mit 2.4-Diaethoxybenzoylaceton.

1. Resorcinkondensation.

Hydrochlorid des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-Benzopyranol].



9 gr. 2.4-Diaethoxybenzoylaceton und 4 gr. Resorcin (aequimolekulare Mengen, letzteres etwas im Überschuss) werden durch Einstellen in heisses Wasser in 45 gr. Eisessig gelöst. Durch die noch lauwarme Lösung lässt man trockenes Chlorwasserstoffgas streichen, kühlt erst mit kaltem und nach einiger Zeit mit Eiswasser. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich rötlichgelb, dann dunkelrot und beginnt nach etwa halbstündigem Einleiten erst rötlich, hernach mehr gelb ausschauende Flocken, die rasch krystallinisch werden, wenn durch die noch lauwarme Lösung durchzuleiten begonnen wird, abzuscheiden. Nach etwa 1—2 Stunden ist das Ganze in einen Krystallbrei verwandelt, worauf etwa einen halben Tag unter mässiger Kühlung, dann nochmals einige Stunden mit $^1/_3$ seines Volumens Äther vermischt, um den Rest des noch in Lösung befindlichen Kondensationsprodukts vollends auszufällen, stehen gelassen wird. Die Krystalle nehmen, nachdem sie abgenutscht und mit Äther, bis derselbe farblos abläuft, öfters gewaschen worden sind, mehr rote Farbe an. Durch Lösen und wiederholtes Umkrystallisieren aus 10% konzentrierter Salzsäure haltigem Alkohol kann der Körper

analysenrein, in glänzenden, orangeroten Krystallen erhalten werden. Das Rohprodukt wird in quantitativer Ausbeute und fast rein gewonnen.

Der Körper krystallisiert ohne Krystallwasser, muss aber, um Chlorwasserstoffabspaltung, die in feuchtem Zustand an der Luft, noch mehr aber im Exsiccator stattfindet, zu vermeiden, nach dem Waschen mit Äther am zweckmässigsten zwischen zwei übereinanderpassenden Krystallisierschalen bis zur vollständigen Verdunstung des Äthers getrocknet und rasch verbrannt werden.

In Wasser, selbst in säurehaltigem, ist er nur wenig löslich und dissoziert durch reines Wasser unter HCl-Abspaltung und Rotfärbung teilweise. In HCl-haltigem Alkohol löst er sich verhältnismässig schwer, leichter unter Zusatz von 20% Wasser, doch werden dann nicht so reine und wohlausgebildete Krystalle erhalten. In Alkohol ist er etwa 1 : 150, in Äther sehr schwer und in Eisessig leicht mit dunkelgelber Farbe und grüner Fluoreszenz löslich. Charakteristisch ist die gelbe grüngelb fluoreszierende Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Aus der wässrig alkoholischen Lösung fällt Natriumacetat die freie Base in hochroten Flocken. In wässrigem verdünntem Alkali löst es sich, selbst fein verteilt, ziemlich schwer, leichter mit braunroter Farbe in konzentrierter Lauge, besonders bei vorsichtigem Erwärmen, während bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur Spaltung stattfindet. In 2% Natriumalkoholatlösung ist es leicht löslich. Beim Erhitzen färbt er sich bei 185° dunkel, bei 205—210° wird er schwarz und schmilzt bei 235° unter Zersetzung.

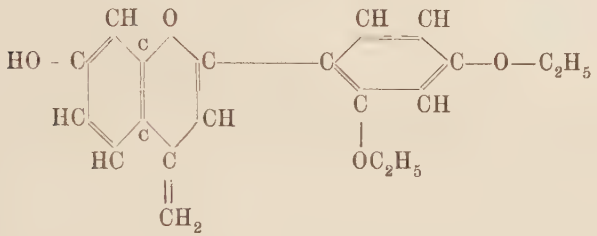
I. 0,1146 gr. Substanz gaben 0,2808 gr. CO_2 und 0,0652 gr. H_2O
II. 0,1432 „ „ „ 0,3506 „ CO_2 „ 0,0848 „ H_2O
III. 0,1388 „ „ „ 0.3370 „ CO_2 „ 0,0773 „ H_2O
IV. 0,2360 „ „ „ 0,5749 „ CO_2 „ 0,1266 „ H_2O
V. 0,2642 „ „ „ 0,1064 „ Ag. Cl.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4HCl$:	Gefunden:				
(360,5)	I	II	III	IV	V
C = 66,56%	66,82;	66,76;	66,28;	66,44;	
H = 5,82%	6,29;	6,56;	6,19;	5,93;	
Cl = 9,84%					9,9.

(Mit 1 Mol. H_2O berechnet C = 63,41%; H = 6,07%).

Die angegebenen Analysen wurden mit verschiedenen Krystallisationen ausgeführt. Trotz sorgfältigsten Arbeitens konnten keine genaueren Resultate erhalten werden, da die Substanz offenbar geringe Mengen HCl abspaltet, wodurch der C- und H-Prozentgehalt steigt.

2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].



1 gr des Hydrochlorids wird in einem Gemenge von 20 gr Alkohol und 60 gr Wasser gelöst, siedend heiss filtriert und beinahe erkaltet mit überschüssiger Natriumacetatlösung versetzt. Nach 1tägigem Stehen werden die schön roten Flocken des freien Farbstoffs abgesaugt und bis zur chlorfreien Reaktion des Filtrats mit Wasser ausgewaschen.

Zur Reindarstellung wird die Farbstoffbase in heissem Alkohol gelöst, filtriert, noch warm mit etwa 4facher Menge Wasser verdünnt, bis die Lösung sich eben zu trüben beginnt, und einige Zeit zur Seite gestellt, worauf sie sich vollständig krystallinisch ausscheidet. Nach dem Absaugen wird einmal mit kaltem Äther gewaschen.

Zinnoberrote, zu mit freiem Auge sichtbaren Bündeln oder Drusen vereinigte Krystallnadeln, welche, im Vaccuum meh-

rere Tage getrocknet, nachdunkeln, rotbraun werden, ohne ihre krystallinische Struktur einzubüssen.

Wird mit Natriumacetat heiss gefällt, so erhält man die Base als grüngolden schillernde, teilweise geschmolzene Masse, die erkaltet undeutlich krystallinisch ist, sich in Alkohol dunkelrot löst, aber hieraus nicht ordentlich umkrystallisiert werden kann.

Unlöslich in Wasser, schwer in Äther, besonders in gekühltem, leicht löslich in Alkohol. In den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht und zeigt in konzentrierter schwefelsaurer Lösung gelbgrüne Fluoreszenz. Auch in Alkali löst sie sich bei gelindem Erwärmen.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 77 und 81°. Sie schmilzt zu einer dunkelroten Flüssigkeit, die erstarrt grüngolden glänzt.

Die trockene fein zerriebene Base ist ein dunkelrotes Pulver mit rosenrotem Goldglanz und wird zur Analyse 10 bis 14 Tage im Vacuum getrocknet.

I. 0,1316 gr Substanz gaben 0,3564 gr CO_2 und 0,0766 gr H_2O;
II. 0,1159 gr „ „ 0,3137 gr CO_2 „ 0,0686 gr H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_4$:	Gefunden:	
(324)	I.	II.
C = 74,07%	73,86	73,77
H = 6,17%	6,45	6,55

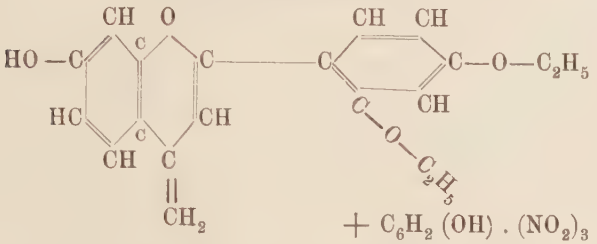
Berechnet mit 1 Mol. H_2O:

$C_{20}H_{22}O_5 = 342$

C = 70,17%;

H = 6,43%.

Pikrat des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].



$+ C_6H_2(OH) . (NO_2)_3$

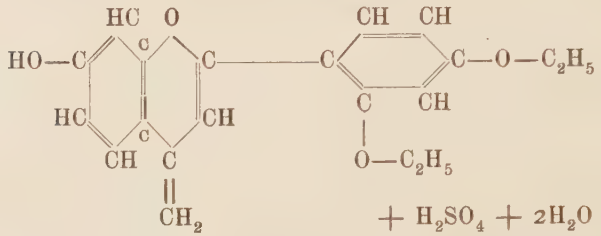
In eine Lösung von 2 gr Hydrochlorid in der genügenden Menge heissem Alkohol werden in der Siedehitze nach vorheriger Filtration 25 gr einer 10% alkoholischen Pikrinsäureresolution gegossen. Beim Erkalten scheiden sich dunkelgoldgelbe, glänzende, mikrokrystallinische Nädelchen aus, die abgesaugt und mit 1% pikrinsäurehaltigem Äther ausgewaschen werden.

Die in nahezu quantitativer Ausbeute erhaltenen Krystalle sind wasserfrei und färben sich beim Trocknen im Exsiccator dunkler. Sie sind in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich und können deshalb daraus nicht umkrystallisiert werden. Ebenso verhalten sie sich gegen Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Eisessig, lösen sich dagegen in Pyridin mit gelbroter Farbe. Wie das Hydrochlorid und die freie Base werden sie von konzentrierter Schwefelsäure mit grüngelber Fluoreszenz gelöst. Das getrocknete Pikrat ist direkt analysenrein, wird, im Capillarrohr erhitzt, bei 225° schwarz, schmilzt und zersetzt sich bei 235°.

I. 0,1551 gr Substanz gaben 0,3216 gr CO_2 und 0,0610 gr H_2O.
II. 0,1464 gr „ „ 10,1 ccm N bei 15,1° und 728 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{23}O_{11}N_3 = (553)$	I.	II.
C = 56,42%	56,54	
H = 4,15%	4,31	
N = 7,59%		7,7.

Sulfat des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4andromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].



$+ H_2SO_4 + 2H_2O$

In 100 gr Alkohol wird 1 gr Hydrochlorid gelöst und das siedend heisse Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss versetzt. Beim Erkalten scheidet sich der Körper krystallinisch aus und wird zur Reinigung zweimal aus verdünnte H_2SO_4 haltigem Weingeist umkrystallisiert, mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Durch ganz allmähliches verzögertes Erkaltenlassen wird das Sulfat in gut ausgebildeten, hellroten Nadeln erhalten, die 2 Mol. Krystallwasser — durch Trocknen im Tolluolbad bestimmbar — enthalten.

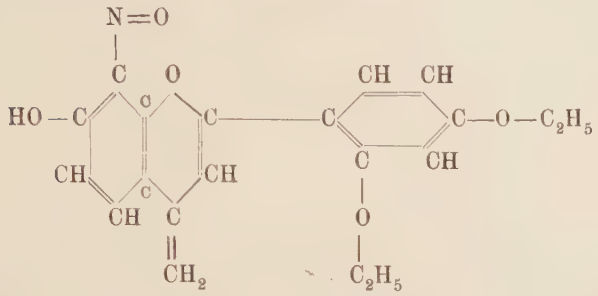
In verdünntem, schwefelsäurehaltigem Alkohol ist es leicht löslich; mit konzentrierter H_2SO_4 entsteht gelbe grünfluorescierende Lösung. Durch Natriumalkoholatlösung wird es beim Erwärmen mit gelber Farbe gelöst.

Bei 210° sintert es zusammen, färbt sich bei 215° dunkel und schmilzt zwischen 215—217° zu einer zähen braunen Masse.

I. 0,1370 gr Substanz gaben 0,2672 gr CO_2 und 0,0690 gr H_2O.
II. 0,1256 gr „ „ nach 4stündigem Trocknen im Toluolbad 0,0103 gr H_2O als Gewichtsverlust.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{20}O_4 + H_2SO_4 + 2H_2O$ (458)	I.	II.
C = 52,40	52,26	
H = 5,67	5,59	
H_2O = 8%		8,2%

2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-8-nitroso [1.4-benzopyranol].



1,2 gr des salzsauren Resorcincondensationsprodukts wird in 80 gr Wasser heiss gelöst, mit 5 gr verdünnter Essigsäure versetzt und filtriert. Zu der erkalteten Lösung wird eine gleichfalls filtrierte Natriumnitritlösung, etwas mehr als die berechnete Menge, 0,3 Na NO_2, gegeben. Es entsteht ein dunkelroter, flockiger Niederschlag, der nach 1tägigem Stehen gesammelt und so lange kalt ausgewaschen wird bis das Waschwasser Cl — frei abläuft. Durch Lösen in erwärmtem Alkohol und Versetzen mit soviel Wasser, dass gerade leichte Färbung entsteht, kann die Substanz mikrokrystallinisch und analysenrein erhalten werden. Man erhält etwa 70—75% des angewandten Hydrochlorids.

Getrocknet dunkelbraunschwarzes, mikrokrystallinisches Pulver oder, wenn langsam ausgefällt, bronzeglänzende Krystalle.

Schwer löslich in Wasser, in Ligroin, wenig in Benzol, Äther und Chloroform. In Alkohol löst es sich leicht carmoisinrot, dunkler in Pyridin, dunkelrot in Eisessig. In Natronlauge ist es dunkelrot löslich und geht durch vorsichtigen Zusatz verdünnter H_2SO_4 in rosa über; weiter angesäuert scheidet sich der Körper wieder aus. Charakteristisch ist die blauviolette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, die beim Verdünnen mit Wasser in carmoisin übergeht und aus der durch weiteren Wasserzusatz carmoisinrote Flocken ausgefällt werden.

Smp. Beginn bei 170°, völlig geschmolzen bei 178°.

I. 0,0972 gr Substanz gaben 0,2420 gr CO_2 und 0,0488 gr H_2O.

II. 0,1516 gr „ „ 5,2 ccm N bei 19,5° und 740 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{19}O_5N = (353)$	I.	II.
C = 67,98%	67,9	
H = 5,38%	5,55	
N = 3,96%		3,82.

Platinchlorwasserstoffsaures Salz des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol].

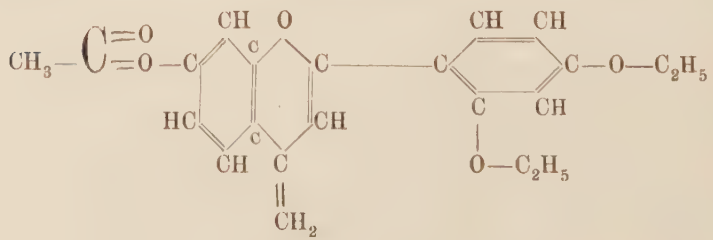
0,75 gr Hydrochlorid (2 Mol. 0,72) werden in filtrierter, siedend heisser alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge 10% Platinchloridlösung (1 Mol. = 0,41) vermischt. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich mikrokrystallinische orangegelbe, oft federartig verzweigte Nadeln aus. Nach dem Auswaschen mit Äther und Trocknen sind dieselben analysenrein.

Sie lösen sich besonders in Alkohol und Äther schwer und können daher nicht umkrystallisiert werden. Nach ihrer Zusammensetzung kommen auf 2 Moleküle der Base 1 Molekül Platinchlorwasserstoffsäure.

0,1893 gr Substanz gaben 0,0340 gr Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_{20}H_{20}O_4]_2 + H_2PtCl_6$ (1058)	
Pt = 18,43%	18,17%

2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4anhydromethyl-7-aeet-oxy-[1.4-benzopyranol].



2 gr der getrockneten Base werden in 9 gr Essigsäureanhydrid gelöst und 1/4 Stunde am Rückflusskühler erhitzt, wobei die zuerst rot gefärbte Lösung in schmutzig gelbbraun übergeht. Schon nach kurzer Zeit beginnen sich erst gelbgrün, dann mehr rot aussehende Krystalle an den Gefässwandungen auszuscheiden, die nach dem Erkalten durch längeres Stehen auf Eis noch beträchtlich vermehrt werden. Das gesammelte Acetylierungsprodukt wird erst mehrmals mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen. Versetzt man die Mutterlauge mit Alkohol oder Äther, so erfolgt weitere zwar nur noch geringe Krystallabscheidung. Durch Wasserzusatz und längeres Stehen erhält man neben wenig gelblichen Nadeln hauptsächlich eine braune, harzige Schmiere. Erstere zu isolieren und zu reinigen gelang wegen ihrer verhältnismässig geringen Menge selbst durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, Entfärben mit Tierkohle und Ausfällen mit Wasser nicht.

Granatrote, glänzende, unter dem Mikroskop in durchfallendem Licht hellrote, sechsseitige Tafeln, die durch verdünnte Lauge selbst bei schwachem Erwärmen nicht verändert werden. Unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, wenig in Chloroform und Benzol, leicht in heissem Pyridin, woraus es umkrystallisiert als Rhomben gewonnen werden kann In konzentrierter H_2SO_4 löst es sich dunkelgelb mit grüner Fluoreszenz.

Die Substanz ist nach obiger Behandlung ohne sie weiter umzukrystallisieren analysenrein, beginnt bei 228° zu schmelzen und ist bei 242° zähflüssig, rotbraun und verharzt.

Ausbeute: 30% der angewandten Base.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben 0,1310 gr Substanz 0,3463 gr CO_2 und 0,0704 gr H_2O.

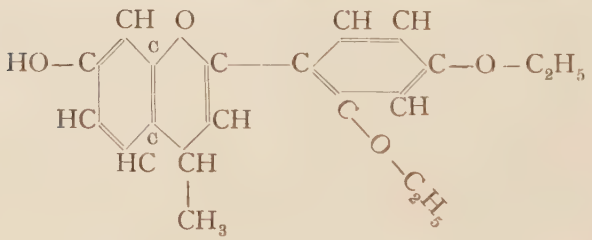
Berechnet für $C_{22}H_{22}O_5$ (366):	Gefunden:
C = 72,13%	72,10;
H = 6,01%	5,97.

Zahlreiche Acetylierungsversuche des in Eisessig gelösten Hydrochlorids mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid ergaben selbst auf Zusatz von Chlorzink amorphe, grüne Flocken oder braungrüne Schmieren mit geringen Mengen gelber Nadeln, aus denen durch öfteres Lösen in Alkohol, Entfärben und Ausfällen mit Wasser weder ein reines noch krystallinisches Acetylierungsprodukt erhalten werden konnte; offenbar trat teilweise Zersetzung ein.

Mit Pyridin und Essigsäureanhydrid sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch auf dem Wasserbad behandeltes Hydrochlorid scheidet durch Wasser ein amorphes, dunkelrotes Pulver aus, das durch Lösen mittelst Essigsäureanhydrid krystallinisch erhalten werden kann.

Wird das Hydrochlorid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhitzt, so wird das gleiche Acetylierungsprodukt wie aus Base und Anhydrid erhalten.

2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyran.



0,8 gr. der freien Base werden in 25 ccm Eisessig gelöst und unter allmählicher Zugabe kleiner Mengen Zinkstaub etwa 8 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, worauf die Flüssigkeit nur noch wenig gelb gefärbt ist. Nach dem Erkalten wird durch Filtration vom Zinkstaub getrennt und in mit einigen ccm schwefliger Säure versetztes Wasser gegossen. Das in fast farblosen Flocken ausgeschiedene Reduktionsprodukt wird rasch abgesaugt und durch Lösen in Alkohol und Eingiessen in SO_2-haltiges Wasser wiederholt umgefällt. Hierauf wird es

auf Ton im Vacuum und später zur Analyse im Wassertoffstrom bei 40 – 50° getrocknet.

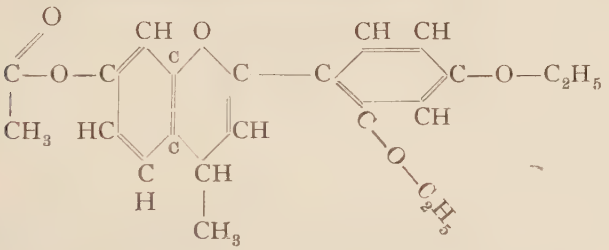
Zuerst ist es fast farblos, wird aber sehr rasch dunkler, wobei jedenfalls teilweise Oxydation stattfindet, was die Genauigkeit des Analysenresultates ungünstig beeinflusst.

Getrocknet stellt es einen sehr leichten, amorphen, beim Zerreiben elektrischen Körper dar, der sich ausser in Wasser und Ligroin in all den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst.

Beim Erhitzen wird es bei 118° dunkler, beginnt bei 125° zu schmelzen, ist aber erst bei 147° völlig geschmolzen. 0,1221 gr. Substanz gaben 0,3280 gr. CO_2 und 0,0782 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4$ (326)	Gefunden:
C = 73,62 %	73,22 % C
H = 6,74 %	7,12 % H

2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-methyl-7-acet-oxy-[1.4 benzopran].



In einer Mischung von 10 gr. Essigsäureanhydrid und 30 gr. Essigsäure werden 0,9 gr. 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-acet-oxy-[1.4-Benzopyranol] heiss gelöst und unter Zusatz von 3 gr. Zinkstaub 4 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach weiterer Zugabe von 3 gr. Zinkpulver wird nochmals 1—2 Stunden gekocht, worauf die Flüssigkeit nur mehr schwach gelblich gefärbt war.

Das gelöste Reduktionsprodukt wird vom Zink heiss abfiltriert und nach dem Erkalten in etwas schweflige Säure haltiges Wasser allmählich gegossen. Die ausgeschiedenen weissen Flocken werden rasch abgenutscht, in heissem Alkohol

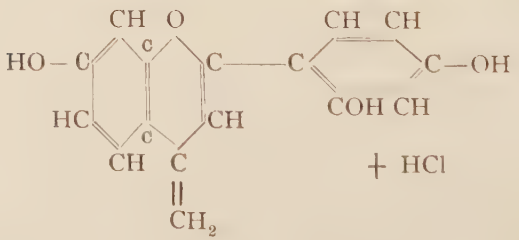
wieder gelöst und durch Eingiessen in mit wenig schwefliger Säure versetztes Wasser abermals ausgefällt. Das abgesaugte und mit SO_2-haltigem Wasser gut ausgewaschene Produkt wird auf Ton getrichen und mehrere Tage in evakuiertem Exsiccator getrocknet.

Beim Aufbewahren färbt sich das erst ganz weisse Reduktionsprodukt etwas gelblich. Es ist amorph, beim Zerreiben stark elektrisch und wird in einer Ausbeute von 80% des verwendeten 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1 . 4-benzopyranol] erhalten. In Wasser und Ligroin ist es unlöslich, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst es sich leicht. Die gelbe, essigsaure Lösung wird durch 1 Tropfen verdünnte Salpetersäure braungelb. Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Fluoreszenz mit gelbbrauner Farbe. Bei 100° beginnt es zusammenzusintern und ist bei 118° völlig verharzt und geschmolzen.

0,0926 gr. Substanz gaben 0,2428 gr. CO_2 und 0,0571 gr. H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_5$ (368)	Gefunden:
C = 71,73%	71,49
H = 6,52%	6,8.

Hydrochlorid des 2-(2,4,-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1 . 4-benzopyranol].



In einem Bombenrohr werden 3 gr. Hydrochlorid, um sie zu entalkylieren, mit etwa 25 ccm konzentriertem HCl 1—2 Tage auf 150—180° erhitzt. Nach etwa 24stündigem

Erhitzen wird geöffnet, um das entstandene Äthylchlorid entweichen zu lassen, wodurch die Reaktion bei erneutem Erwärmen rascher und vollständiger verlauft. Auf diese Weise wurde der gesamte feste Röhreninhalt in prächtig stahlblau glänzenden Krystallen, die oft grün oder blaurot schillern und meist fest an der Rohrwandung haften, erhalten.

Wird nicht lange genug erhitzt, so erhält man neben den stahlblauen Krystallen noch eine geringe Menge gelbroter goldglänzender Nadeln. Die von der überschüssigen, gelbgefärbten, konzentrierten Salzsäure getrennten Krystalle werden erst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

Sie lösen sich in Wasser und heissem Alkohol sehr wenig, leicht und vollständig dagegen in wässrigem Ammoniak mit dunkelrosaroter Farbe. Durch vorsichtiges Neutralisieren mit Salzsäure oder Essigsäure werden aus der ammonikkalischen Lösung rote, amorphe, schwer absaugbare Flocken, die freie Base, ausgefällt; wird dagegen mit HCl angesäuert, so scheidet sich ein gelbflockiges, salzsaures Salz aus. Während sowohl das im Bombenrohr erhaltene krystallinische wie auch das aus der ammoniakalischen Lösung durch Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure ausgeschiedene amorphe Hydrochlorid in konzentriertem HCl schwer löslich ist, werden beide von stark verdünnter Salzsäure — 1 ccm konzentrierte HCl und 30 ccm H_2O — in der Siedehitze mit gelber Farbe gelöst. Langsam erkaltet scheidet sich hieraus das Hydrochlorid in glänzendroten, langen Prismen, durch Zusatz konzentrierter Chlorwasserstoffsäure als gelbe Flocken aus.

Das in roten Prismen von »Nencki und Sieber« hergestellte salzsaure Resacetin krystallisiert mit 2 Molekül H_2O, das im Bombenrohr erhaltene, wie äusserst sorgfältig ausgeführte Analyse zeigt, nur mit $^1/_2$ Molekül H_2O.

Ausbeute: 75 %.

0,1238 gr. Substanz gaben 0,2784 gr. CO_2 und 0,0506 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_4 . HCl + {}^1/_2 H_2O$ (313,5)	
C = 61,24 %	61,30
H = 4,46 %	4,52

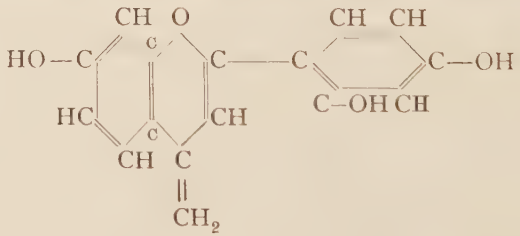
$C_{16}H_{12}O_4 . HCl$ berechnet enthält

C = 63,05 %

H = 4,27 %.

Wird das im Einschlussrohr befindliche Reaktionsprodukt über 180°—200° erhitzt, so erhält man nicht mehr das Hydrochlorid des 2-(2,4,-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1 . 4-benzopyranol], sondern neben wenig eines schwarzen, glänzenden Harzes hauptsächlich einen in Ammoniak sich rotbraun lösenden und dann bei durchfallendem Licht stark grün fluoreszierenden Körper. Durch verdünnte Salzsäure 1 : 30 wird letzterer ausgezogen und von dem harzigen Anteil getrennt. Die dunkelgelbe Lösung wird ammoniakalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und die ausgeschiedenen gelben Flocken des fluoreszierenden Körpers gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Er erweist sich vollständig identisch mit dem von »Nencki und Sieber« erhaltenen Acetfluoresceïn.

2-(2,4,-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1 . 4-benzopyranol].



Das im Bombenrohr erhaltene Hydrochlorid wird samt der überschüssigen stark gelbgefärbten Salzsäure nach dem Verdünnen mit Wasser in überschüssigem Ammoniak durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst und unter Kühlung mit Chlorwasserstoffsäure genau neutralisiert. Man lässt das in roten,

amorphen, voluminösen Flocken ausgefällte synetische Resaceteïn absitzen, hebert die darüberstehende farblose Flüssigkeit ab und wäscht es nach dem Absaugen tüchtig mit Wasser aus. Hernach wird es mit heissem Alkohol extrahiert, um entstandene Spuren von Acetfluorescein zu entfernen, auf Stoff abgesaugt und bei 80—90° getrocknet.

Es stellt ein rotes amorphes Pulver dar, das beim Zerreiben grüngoldnen Metallglanz annimmt.

Charakteristisch ist die prachtvoll dunkelrosarote, ammoniakalische Lösung, die selbst bei starker Verdünnung noch wahrzunehmen und nach obiger Behandlung mit Alkohol völlig frei von Acetfluoresceïn ist, daher nicht fluoresziert.

Mit Kali- oder Natronlauge entsteht eine braunrote Lösung, die aber rasch dunkler, braungelb und missfarbig wird, sich zersetzt, was durch Erwärmen beschleunigt wird. Die gleiche Zersetzung erleidet nach etwa 8tägigem Stehen eine ammoniakalische Lösung, die, wenn genügend konzentriert, beim Verdunsten an der Luft z. B. auf einem Uhrglas rote Krystalle eines Ammoniakadditionsprodukts ausscheidet. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol, schwer in Pyridin mit rosenroter, leichter in Eisessig mit dunkelgelber Färbung löslich.

Der reine Körper in konzentrierter H_2SO_4 gelöst fluoresziert im auffallenden Licht prächtig blaugrün, im durchfallenden gelbgrün.

Aus 3 gr. Hydrochlorid des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzypyranol] erhält man nach Entalkylierung und Weiterverarbeitung des salzsauren Resaceteïns 2 gr. reines Resaceteïn.

Die Substanz wird etwa bei 210° schwarz und ist bei 270° noch nicht geschmolzen.

Sie enthält, wenn bei 80—90° getrocknet, noch 1 Molekül Wasser, welches entweicht, wenn die Temperatur längere Zeit auf 110° gehalten wird, wobei es sich dunkler färbt.

I. bei 80—90° getrocknet:

0,1175 gr. Substanz gaben 0,2892 gr. CO_2 und 0,0554 gr. H_2O.

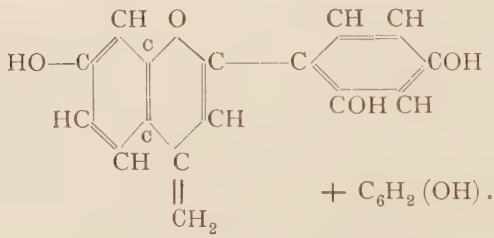
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_4 + H_2O$ (286)	
C = 67,13 %	67,15
H = 4,9 %	5,19.

II. bei 110° getrocknet:

0,1122 gr. Substanz gaben 0,2942 gr. CO_2 und 0,0482 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_4$ (268)	
C = 71,64 %	71,48
H = 4,48 %	4,72.

Pikrat des 2-(2,4,-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7 oxy-[1 . 4-benzopyranol].



0,5 gr. 2-(2,4,-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1 . 4,-benzopyranol] werden in der gerade genügenden Menge salzsäurehaltigen Wassers — 1 ccm konzentrierten HCl und 25 bis 30 ccm H_2O —, wozu etwa 500—600 ccm erforderlich sind, siedend heiss gelöst. Das Filtrat wird sofort mit einer kochenden, stark verdünnt alkoholischen Pikrinsäuresolution, bereitet aus 1 gr. Trinitrophenol, 2—3 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser, in Überschuss versetzt, worauf die Flüssigkeit von braungelb in hellgelb umschlägt. Nachdem die ganze, nur wenig einer braunroten Ausscheidung zeigende Lösung nochmals aufgekocht worden ist, verzögert man unter Zuhilfenahme einer Sparflamme das Erkalten möglichst. Allmählich

scheidet sich ein rotbrauner krystallinischer Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop gut ausgebildete prismatische und oft sternförmig gruppierte Krystalle erkennen lässt. Das so dargestellte Pikrat ist analysenrein, wurde im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure mehrere Tage getrocknet und enthält dann immer noch 1 Molekül Krystallwasser.

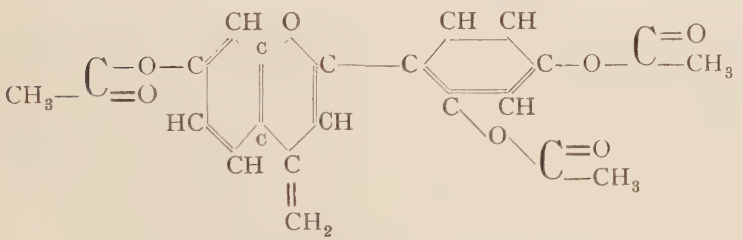
Es stimmt mit dem von C. Bülow[1]) gleichzeitig mit mir hergestellten Pikrat des Resaceteïns, besonders auch den charakteristischen Wassergehalt betreffend, während sonst die Benzopyranolpikrate meist wasserfrei krystallisieren, genau überein.

Bei 205° beginnt der Körper zu schmelzen, wird bei 210° schwarz und verharzt zwischen 215—220° völlig.

I. 0,1334 gr. Substanz gaben 0,2514 gr. CO_2 und 0,0434 gr. H_2O;
II. 0,1476 gr. „ „ 0,2752 gr. CO_2 „ 0,0478 gr. H_2O;
III. 0,1060 gr. „ „ 7,7 ccm N bei 18° und 741 mm.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{22}H_{15}O_{11}N_3 + H_2O$ (515)	I	II	III
C = 51,26%	51,42	51,0	
H = 3,30%	3,59	3,6	
N = 8,14%			8,17.

2-(2,4,-Diacetoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol.]



In 5 gr. Essigsäureanhydrid wird 1 gr. 2-(2,4,-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] durch Er-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 734 (1903).

wärmen gelöst und etwa ½ Stunde am Rückflusskühler zu schwachem Sieden erhitzt. Aus der im auffallenden Licht dunkelbraungrünen, im durchfallenden roten Lösung beginnen sich beim Erkalten rasch Krystalle auszuscheiden, die sich durch längeres Stellen auf Eis ziemlich vermehren. Die abgenutschten Krystalle werden mehrmals mit Alkohol und dann mit Aether ausgewaschen und getrocknet. Durch geringen Aetherzusatz zu der Mutterlauge, die neben geringen Mengen der Triacetylverbindung viel dunkelrotbraune, schmierige Bestandteile enthält, kann die etwa 25—30% des angewandten 2-(2,4-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] betragende Ausbeute noch etwas verbessert werden.

Der aus Eisessig umkrystallisierte Körper stellt rote, tafelförmige, goldglänzende Krystalle dar, die unter dem Mikroskop vielfach abgerundete, schmälere Seiten zeigen.

In kaltem Alkohol und Aether ist er fast unlöslich, löst sich aber beim Erwärmen etwas in ersterem mit gelber Farbe.

Die Triacetylverbindung fängt bei 229° an zu schmelzen, wird bei 235° dunkelharzig und zwischen 239—240° vollständig zähflüssig.

Es verhält sich genau wie das von Rasinsky[1]) beschriebene Triacetyl des Resacetein.

Durch wiederholte Versuche, den Körper erst mittelst Pyridin und Essigsäureanhydrid und nachherigen H_2O-Zusatz herzustellen, konnte nur äusserst geringe Menge des krystallinischen Produkts erhalten werden, während hiebei fast alles in dunkelrotbraune Schmiere überging.

0,1244 gr. Substanz gaben 0,3052 gr. CO_2 und 0,0513 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{18}O_7$ (394)	
C = 67,01	66,88
H = 4,56	4,58.

1) J. f. p. Ch. 26; 58 [1882].

Spaltung des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol.]

10 gr. des salzsauren Salzes werden in 200 gr. (160 ccm) 10% Natronlauge suspendiert und durch vorsichtiges Erwärmen unter Zugabe einiger Tonstückchen gelöst. Die rotbraune Flüssigkeit wird in der Siedehitze dunkler. Nach Anbringung eines absteigenden Kühlers destilliert mit den Wasserdämpfen ein weisslicher, manchmal etwas rötlich gefärbter Körper über. Zur Vermeidung allzustarker Konzentration der im Destillierkolben befindlichen Lauge lässt man aus einem aufgesetzten Scheidetrichter langsam Wasser zutropfen. Um die letzten flüchtigen Anteile vollends überzutreiben wurde die Destillation nach mehreren Tagen unter Zuhilfenahme durchstreichender Wasserdämpfe beendigt. Sodann werden die teils krystallinischen teils geschmolzenen und wieder erstarrten, festen Bestandteile vom wässrigen Destillat getrennt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert.

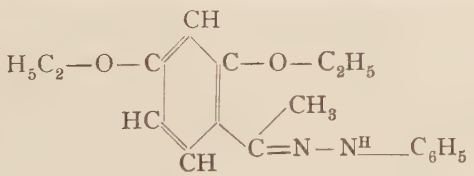
Die so erhaltenen farblosen Nadeln besassen den Schmelzpunkt 70° wie Resacetophenondiaethylaether und wurden durch Überführen in das entsprechende Phenylhydrazon als solches quantitativ nachgewiesen.

Auch mit p-Nitrophenylhydrazin geben sie das p-Nitrophenylhydrazon des 2.4-Diaethoxyresacetophenon

Goldgelbe Nadeln vom Sm. 153,5—154°.

Dasselbe konnte leider aus Mangel an zurzeit vorhandenem p-Nitrophenylhydrazin nicht weiter untersucht werden, doch besitzt letzteres den Sp. 157° und ist in Eisessig leicht löslich, während das Hydrazon aus essigsaurer Lösung schon durch geringen Wasserzusatz krystallinisch ausgeschieden wird.

Phenylhydrazon des 2.4,-Diaethoxyresacetophenon.



0,6 gr. des aus dem Destillat erhaltenen krystallisierten Anteils werden in etwa 5 gr. Alkohol gelöst, mit wenig Eisessig und überschüssigem Phenylhydrazin versetzt. Nachdem man die Lösung etwa 1—1 1/2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt hat, war dieselbe von schwach hellgelb in dunkelgelb übergegangen und schied beim Kaltwerden glänzende gelbliche Krystalle aus.

Das aus Alkohol unter Tierkohlezusatz zweimal umkrystallisierte Hydrazon stellte fast weisse, schwach gelbstichige, glänzende Hexagone dar.

Smp. 109°.

Sie dunkeln beim Aufbewahren an der Luft etwas nach und lösen sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. In konzentrierter Schwefelsäure graugrün löslich, wird durch etwas Kaliumbichromat Violettfärbung hervorgerufen „Bülow'sche Reaktion".

I. 0,1116 gr. Substanz gaben 0,2974 gr. CO_2 und 0,0747 gr. H_2O;
II. 0,0798 gr. „ „ 6,8 ccm N bei 23,5° und 752 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{18}H_{22}O_2N_2$ (298)	I	II
C = 72,5%	72,67	
H = 7,38%	7,43	
N = 9,4%		9,4.

Nach beendigter Destillation wird die Hauptmenge des im Rückstand sich befindlichen freien Alkali durch Schwefelsäure, der Rest durch mehrstündiges Einleiten von Kohlendioxyd gebunden und hierauf mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden getrocknet, der Aether grösstenteils abdestilliert und der Rückstand auf Eis gestellt. Neben geringen Mengen rotbraunen Harzes besteht der davon durch Aufstreichen auf Ton und Ausziehen der braunen Krusten mit heissem Wasser getrennte Aetherrückstand aus einem in wässriger Lösung beim Er-

kalten in farblosen Nadeln krystallisierenden Bestandteil, der umkrystallisiert den Smp. 142° besitzt und als Resacetophenon identifiziert wurde.

0,1278 gr. Substanz gaben 0,2957 gr. CO_2 und 0,0600 gr. H_2O;

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8H_8O_3$ (152)	
C = 63,2%	63,1%,
H = 5,3%	5,21%.

Ausserdem befindet sich in der wässrigen Lösung Resorcin, da einige Tropfen der konzentrierten Mutterlauge mit Phtalsäureanhydrid eingedampft geschmolzen und mit Alkali versetzt starke Fluoresceïnreaktion gibt. Deshalb wurde die mit Wasser verdünnte Mutterlauge mit Essigsäure angesäuert und nitrosiert. Das Dinitrosoresorcin wird aus 50% Alkohol umkrystallisiert, 12 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und enthält dann 1/2 Mol. H_2O.

0,0619 gr. Substanz gaben 0,0916 gr. CO_2 und 0,0160 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4O_4N_2 + 1/2\ H_2O$ (177)	
C = 40,66%	40,38%
H = 2,82%	2,87%.

Die mit Schwefelsäure und Kohlendioxyd neutralisierte und mit Aether extrahierte wässrige Flüssigkeit wird mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert, wiederum mehrmals mit Aether ausgezogen und die vereinigten ätherischen Auszüge nach vorherigem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat bis auf geringen Rückstand verdampft. Derselbe war etwas braunrot gefärbt und roch ganz intensiv stechend nach Essigsäure, die aber bei der geringen Menge nicht isoliert, sondern nur durch Geruch und Kakodylreaktion nachgewiesen werden konnte.

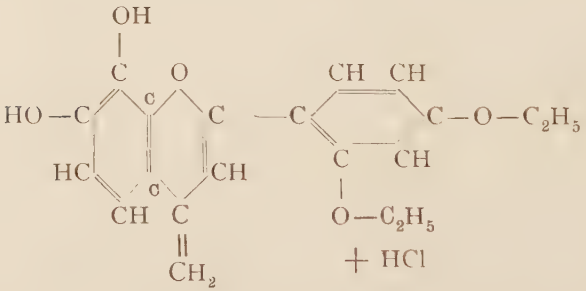
Nach beendigter Wasserdampfdestillation muss man vor der Weiterverarbeitung des Kolbeninhalts von ausgeschiedenem, dunkelrotbraunem Harz abfiltrieren. Dasselbe löst sich in

sehr verdünnter, nur wenig aber in 10% Lauge. Da es auch in Aether teilweise löslich ist, so werden die Verdampfungsrückstände der ätherischen Auszüge von dem Harz, falls dasselbe nicht vorher von der alkalischen Flüssigkeit getrennt wird, stark gefärbt und verunreinigt. Es kann durch Lösen in Alkohol und Verdunsten desselben in glänzenden dunkelbraunroten Lamellen erhalten werden.

Wird ein Teil des Destillationsrückstandes mit Essigsäure neutralisiert, so erhält man Resacetophenon und Resorcin zwar mit weniger harzigen Beimengungen, aber die als Spaltungsprodukt entstehende Essigsäure kann nach solcher Behandlung nicht nachgewiesen werden.

2. Pyrogallol-Condensation.

Hydrochlorid des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)4-anhydromethyl-7.8 dioxy-[1.4-benzopyranol].



24 gr. 2.4-Diaethoxy-benzoylaceton werden unter gelindem Erwärmen zugleich mit 13 gr. Pyrogallol in 110 gr. Eisessig gelöst und durch die erst noch etwas warme Lösung, die nach kurzer Zeit mit kaltem und nach etwa 1 Stunde mit Eiswasser gekühlt wurde, 2—3 Stunden trockenes Chlorwasserstoffgas durchgeleitet. Es tritt rasch Dunkelrotfärbung ein, und schon nach kurzer Zeit beginnen sich wohlausgebildete, glänzend dunkelrotgefärbte Nadeln abzuscheiden, die sich, gut verschlossen unter Eiskühlung über Nacht stehen

gelassen, so vermehren, dass das Ganze in einen Krystallbrei verwandelt ist.

Um noch in Lösung sich befindliches Condensationsprodukt auszufällen, wird unter Aufrühren mit dem halben Volumen Aether versetzt, nach weiterem mehrstündigem Stehen abgenutscht und so lange mit Aether ausgewaschen, bis derselbe den anhaftenden Eisessig vollständig verdrängt hat.

Man erhält den Körper fast rein und in annähernd quantitativer Ausbeute.

Durch Umkrystallisieren aus einem Gemenge von 10 Teilen 36% Salzsäure, 20 Teilen Wasser und 70 Teilen Alkohol oder aus mit HCl. versetztem Eisessig, am besten aber aus 10% konzentrierte Chlorwasserstoffsäure haltigem Alkohol, worin es sich verhältnismässig schwer, aber leichter als das Resorcincondensationsprodukt löst, wird die Substanz analysenrein und wasserfrei erhalten. Es dissociert in lufttrockenem Zustand weniger als das analoge Reaktionsprodukt mit Resorcin, doch ist es vorteilhaft, wenn rasch nach dem Trockensein die Analysen ausgeführt werden.

Wenig löslich in salzsäurehaltigem Wasser, ebenso in Pyridin mit dunkelroter, in Essigäther mit gelber Färbung. In Aether, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff löst es sich nicht.

Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Fluoreszenz.

In wässriger Natronlauge ist der Körper selbst bei vorsichtigem Erwärmen und in feinst verteiltem Zustand schwer, in 3% Na-haltigem Natriumalkoholatlösung erst dunkelgrün, dann dunkelbraun löslich. Mit wässrigem Alkali gekocht findet Spaltung statt.

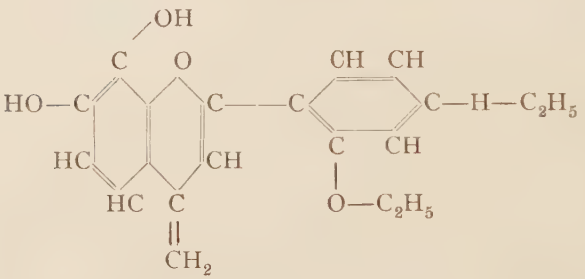
Natriumacetatlösung scheidet die frei Base in amorphen, blauschwarzen Flocken aus.

Bei 200° schwärzt sich das Condensationsprodukt und besitzt einen unscharfen, zwischen 229 und 233° liegenden Schmelzpunkt.

I. 0,1005 gr. Substanz gaben 0,2342 gr. CO_2 und 0,0516 gr. H_2O;
II. 0,1328 gr. „ „ 0,3099 gr. „ „ 0,0707 gr, H_2O;
III. 0,2791 gr. „ „ 0,1062 AgCl.

Berechnet auf:	Gefunden:		
$C_{20}H_{20}O_5$. HCl (376,5)	I	II	III
C = 63,74%	63,55%	63,63%	
H = 5,57%	5,67%	5,87%	
Cl = 9,42%			9,38%

2-(2,4,-Diaethoxyphenyl) 4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol.]



In einer Mischung von 40 gr. Alkohol und 120 gr. Wasser werden 1,5 gr. salzsaures Salz in der Siedehitze gelöst, filtriert und nach dem Erkalten mit überschüssigem Natriumacetat versetzt. Es scheidet sich eine schwarzblauviolette, voluminöse, flockige Masse aus, die nach etwa 24 Stunden abfiltriert und so lange mit Wasser ausgewaschen wird, bis im Waschwasser Cl nicht mehr nachgewiesen werden kann. Löst man die getrocknete Base in heissem Alkohol, filtriert und versetzt mit etwa der fünffachen Wassermenge, so dass die bis beinahe zum Sieden erhitzte Lösung noch klar bleibt, dann krystallisieren beim langsamen Erkalten und nach mehrtägigem Stehen schwarze, etwas violettschwarzglänzende Nadeln aus, die gesammelt und im Vacuumexsiccator getrocknet werden. Versetzt man die noch sehr stark gefärbte Mutterlauge nochmals mit etwa der Hälfte ihres

Volumens Wasser, so kann durch Einimpfen einiger Krystalle und längeres Stehenlassen die Ausbeute verbessert werden, welche übrigens ziemlich hinter der an amorpher Base zurückbleibt.

Sowohl die amorphe als die krystallinische Base enthält ein Molekül Wasser.

Wird der amorphe Körper längere Zeit im Vacuum aufbewahrt, so verfärbt er sich teilweise und wird rötlich.

In Aether und Ligroin wie auch in Wasser ist er sehr schwer löslich, während er sich in den sonst üblichen Lösungsmitteln leicht löst, so z. B. in Alkohol und Chloroform blauviolett, in Pyridin dunkelblau.

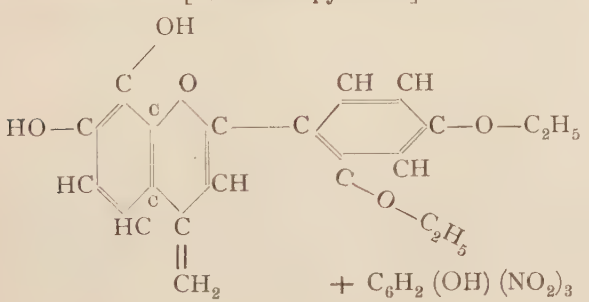
Natriumalkoholatlösung löst ihn schön grün, doch schlägt die Lösung rasch in braun um. Die Base schmilzt zwischen 196 und 201° utner Zersetzung.

I. 0,1464 gr. Substanz gaben 0,3591 gr. CO_2 und 0,0818 gr. H_2O.
II. 0,1222 gr. „ „ 0,2992 gr. CO_2 „ 0,0697 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{20}O_5 . H_2O$ (358)	I	II
C = 67,04	66,87	66,77
H = 6,14	6,21	6,3.

für $C_{20}H_{20}O_5$ berechnet sich:
C = 70,85%
H = 5.88%.

Pikrat des 2-(2,-4,-Diaethoxyphenyl)-4 anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol.]



Zu einer filtrierten, siedend heissen alkoholischen Hydrochloridlösung 1 : 150 werden 25 ccm einer kochenden, 10%, spirituösen Pikrinsäurelösung gegeben. Sofort fällt ein krystallinischer, rotbrauner Niederschlag aus, der mit Aether, welcher etwas Pikrinsäure gelöst enthält, gewaschen wird.

Die nadelförmigen, häufig etwas verzweigten Krystalle enthalten kein Wasser, können nicht umkrystallisiert werden und sind direkt analysierbar.

Beim Aufbewahren scheidet es an der Wandung des Präparatenglases etwas Pekrinsäure ab.

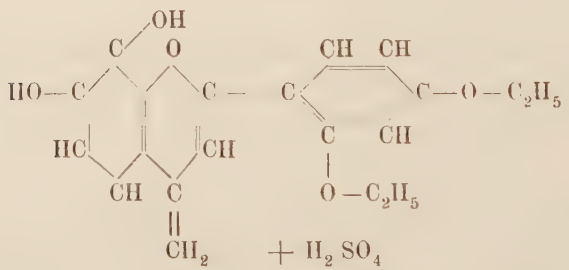
In Alkohol ist es noch weit schwerer löslich als das analoge Pikrat des Resorcincondensationsprodukts, löst sich aber in Pyridin mit brauner Farbe.

Der Zersetzungspunkt liegt bei 215°.

I. 0,1899 gr. Substanz gaben 0,3812 gr. CO_2 und 0,0735 gr. H_2O.
II. 0,1433 gr. „ „ 9,2 ccm N bei 12,2° und 730 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{23}O_{12}N_3$ (569)	I	II
C = 54,83%	54,71	
H = 4,04%	4,22	
N = 7,38%		7,31.

Sulfat des 2-(2,-4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7.8-dioxy-[1.4-benzopyranol.]



1 gr. des chlorwasserstoffsauren Salzes wird heiss in 150 gr. Alkohol gelöst und mit 15 ccm heisser verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Die nach längerer

Ruhe sich vollständig abgesetzten Krystalle werden aus mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol umkrystallisiert, mit Aether gewaschen und getrocknet.

Dunkelrote, glänzende Nadeln ohne Krystallwasser.

Die gelbe, konzentriert schwefelsaure Lösung zeigt keine Fluorescenz.

Gegen Lösungsmittel zeigt es ähnliches Verhalten wie das Hydrochlorid, doch ist es im allgemeinen leichter löslich als jenes.

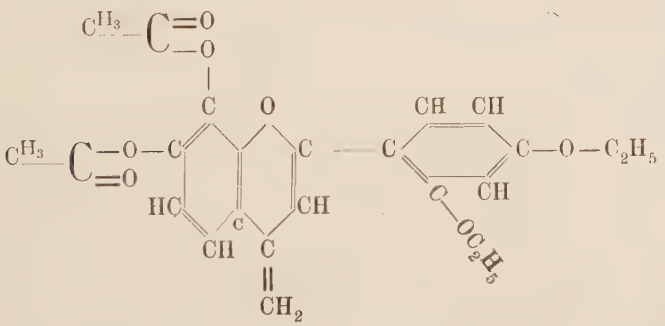
Eine Lösung in Natriumalkoholat zeigt dunkelgrüne Färbung.

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf und liegt zwischen 236 und 242 °.

0,1766 gr. Substanz gaben 0,3550 gr. CO_2 und 0,0811 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{20}O_5 . H_2SO_4$ (438)	
C = 54,79	54,81
H = 5,02	5,10.

2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7.8-diacetoxy-[1.4-benzopyranol].



2 gr. Hydrochlorid und 1 gr. entwässertes Natriumacetat werden in 25 gr. Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wenig Chlorzink gelöst und am Rückflusskühler 5—10 Minuten in gelindem Sieden erhalten. Die dunkelrote Lösung geht in gelbbraun über. Es scheiden sich aus ihr nach kurzer Zeit

gelbrote Kryställchen aus, welche durch Eiskühlung noch beträchtlich vermehrt werden. Die Krystalle werden abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Hernach werden sie mit verdünntem Alkohol ausgekocht, zuletzt mit Alkohol und dann mit kaltem Aether gewaschen. Die im Vacuum getrocknete Substanz stellt rotorange Krystalle, unter dem Mikroskop länglich viereckige, dunkelgelbe Tafeln dar, die nach obiger Behandlung analysenrein sind.

Sie ist in Wasser, konzentriertem wie verdünntem Alkohol, Chloroform, Essigsäure und Ligroin beinahe nicht, in Aether, Essigäther und Benzol wenig, in Pyridin leicht löslich.

Bei etwa 240° beginnt sie zu schmelzen, färbt sich dunkel und verharzt bei 245—246°.

Verdünnt man die Mutterlauge mit Wasser, so entstehen nach einiger Zeit, neben einer grossen Menge harziger Ausscheidungen, gelbe, unter dem Mikroskop federartig verzweigte Nadeln.

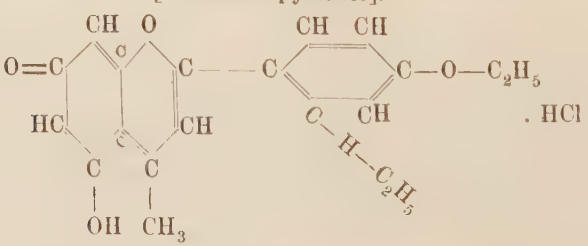
Acetylierungsversuch mit Pyridin und Essigsäureanhydrid lieferte nicht das beschriebene krystallinische Acetylierungsprodukt.

0,1126 gr. Substanz gaben 0,2765 gr. CO_2 und 0,0574 gr. H_2O,

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{24}O_7$ (424)	
$C = 67\%$	66,96%.
$H = 5{,}66\%$	5,66%.

3. Phloroglucin-Condensation.

Hydrochlorid des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranol].



Eine durch Einstellen in warmes Wasser auf 30—40° gehaltene Lösung von 9,5 gr. gereinigtem [1]) Phloroglucin und 18 gr. 2.4.-Diaethoxybenzoylaceton und 100 Eisessig wird mehrere Stunden mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Schon nach 10 Minuten hat sich die Flüssigkeit dunkel gefärbt und beginnt sich das Condensationsprodukt auszuscheiden. Nach Verlauf von etwa 1 1/2 Stunden wird mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gekühlt und, wenn der krystallinische ziegel- bis fast zinnoberrote Niederschlag sich nicht mehr vermehrt, gut verschlossen und unter Eiskühlung 1/2 Tag sich selbst überlassen. Um die Abscheidung zu vervollständigen lässt man auf Zusatz des halben Volumens Aether abermals mehrere Stunden stehen, saugt ab und wascht so lange mit Aether aus, bis die anhaftende Mutterlauge völlig entfernt ist.

Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ. Der Körper ist von allen von mir erhaltenen 1.4-Benzopyranolcondensationsprodukten am schwersten löslich.

Er kann aus salzsäurehaltigem Eisessig oder aus 10% konzentriertem HCl und 10% H_2O-haltigem Alkohol umkrystallisiert werden. In letztgenanntem Lösungsmittel ist das Hydrochlorid zwar nur etwa 1 : 1200 in der Siedehitze löslich, jedoch wird es auf diese Weise analysenrein und wasserfrei als prächtig rotorange Nadeln erhalten.

Zur Erzielung guter Resultate ist es ratsam, den umkrystallisierten Körper bald nach dem Trockensein zu analysieren.

Mit Wasser, in dem es nur sehr wenig mit gelber Farbe löslich ist, zum Sieden erhitzt erfolgt unter HCl-abspaltung Dissoziation in die dunkelrote Base. Wird von der ausge-

1) Käufliches Phloroglucin erwärmt man 1/4 Stunde mit der 6fachen Menge Eisessig auf ca. 50°. Die nur geringen ungelösten Anteile werden gesammelt, getrocknet und deren Gewicht von dem des verwendeten Phloroglucin abgezogen.

schiedenen Base und dem noch nicht zersetzten salzsauren Salz abfiltriert, so färbt das Filtrat Lacmus deutlich rot.

Dass der dunkelrote Filtrierrückstand aus der freien Base besteht, ist daraus zu ersehen, dass er sich getrocknet in Eisessig sehr leicht löst, während hierin das Hydrochlorid nur sehr schwer löslich ist.

In Alkohol ist es unter Dunkelfärbung 1 : 300, in salzsäurehaltigem dagegen weit schwerer und in 50% wasserhaltigem 1 : 100 löslich.

In HCl-haltigem Wasser, HCl-haltigem Eisessig, reinem Eisessig löst es sich nur wenig mit dunkelgelber, in verdünnter Essigsäure leichter mit rötlichgelber Farbe, in Aether beinahe nicht. Auch in Pyridin löst es sich nur schwer mit rotbrauner Farbe.

Konzentrierte Schwefelsäure löst es im auffallenden direkten Sonnenlicht mit schwach grünlicher, H_2SO_4-haltiger Eisessig ohne Fluoreszenz.

Natriumacetat fällt aus der verdünnt alkoholischen Hydrochloridlösung die freie Base in rotbraunen Flocken aus.

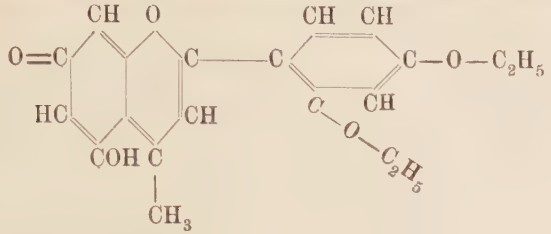
In 30% Natronlauge löst es sich bei längerem, vorsichtigem Erwärmen sehr schwer unter Dunkelrotfärbung, leichter in 3% Natriumalkoholatlösung. Wird es mit gelöstem, fixem Alkali längere Zeit zum Sieden erhitzt, so findet Spaltung statt.

Der Körper schmilzt zwischen 264 und 269°, wobei er unter Dunkelfärbung verharzt.

I. 0,1150 gr. Substanz gaben 0,2679 gr. CO_2 und 0,0628 gr. H_2O.
II. 0,1125 gr. „ „ 0,2625 gr. CO_2 und 0,0549 gr. H_2O.
III. 0,3556 gr. „ „ 0,1331 gr. AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{20}H_{20}O_5$ HCl (376,5)	I	II	III
C = 63,74%	63,56	63,62	
H = 5.57%	6,00	5,42	
Cl = 9,42%			9,25.

2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranol.]



In einem Gemenge von 50 gr. Alkohol und 70 gr. Wasser wird 1 gr. salzsaures Salz gelöst und zu der filtrierten, noch heissen Lösung 60 ccm 12% Natriumacetatlösung gegeben. Nach längerem Absetzen werden die braunroten Flocken gesammelt, ausgewaschen, in der eben genügenden Menge Alkohol heiss gelöst, filtriert und langsam erkalten gelassen. Aus der dunkelroten, alkoholischen Solution scheiden sich glänzende, dunkelrotbraune, häufig verzweigte Krystallnadeln aus, die 10—14 Tage im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet werden.

Um die Base krystallinisch und analysenrein zu erhalten, wird sie am besten aus Alkohol, in welchem sie sich zwar wie das Hydrochlorid sehr schwer, etwa 0,1 in 500 ccm Alkohol, löst, umkrystallisiert.

In Wasser und Ligroin ist sie so gut wie unlöslich, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol schwer, verhältnismässig leicht mit dunkelroter Farbe in Pyridin, noch besser in Eisessig, woraus sie in schönen, gelbroten Prismen krystallisiert. Mit konzentrierter Schwefelsäure kann nur bei direkt auffallenden Sonnenstrahlen schwach grünliche Fluoreszenz wahrgenommen werden.

Die aus Alkohol umkrystallisierte Base schmilzt von 170—186°, wobei Verharzung eintritt.

0,1161 gr Substanz gaben 0,2998 gr CO_2 und 0,0612 gr H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{20}O_5$ (340)	
C = 70,58%	70,37%
H = 5,88%	5,85%

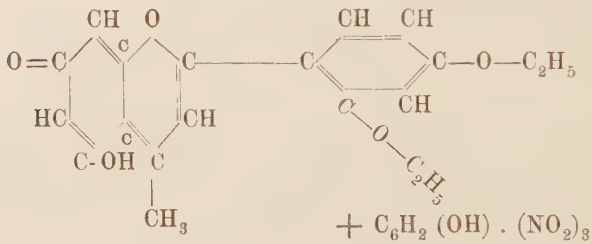
Die aus Eisessig umkrystallisierte Base enthält 1 Molekül Eisessig und 1 Wasser.

I. 0,0880 gr Substanz gaben 0,2032 gr CO_2 und 0,0502 gr H_2O.
II. 0,1626 gr „ „ 0,3744 gr CO_2 „ 0,0910 gr H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{20}O_5 + CH_3 . COOH + H_2O$ (418)		I.	II.
	C = 63,15%	63,0%	62,8%
	H = 6,22%	6,25%	6,21%.

Wird die aus Eisessig krystallisierte Base ½ Stunde vorsichtig auf 90° erhitzt, so kann der Wassergehalt, steigert man vorsichtig auf 115°, so kann Wasser und Eisessig bestimmt werden.

Pikrat des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7 keto-[1.4-benzopyranol].



1 gr Hydrochlorid wird in 300 gr heissem Alkohol gelöst und zum Filtrat eine erhitzte, alkoholische Pikrinsäurelösung 1,2 gr: 12 gr gegeben. Nach einiger Zeit wird abgenutscht, erst mit etwas pikrinsäurehaltigem, dann noch einmal mit reinem Äther gewaschen und im Vacuum getrocknet.

Das Pikrat kann direkt zur Analyse verwendet werden. Wegen seiner Unlöslichkeit in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist es nicht möglich, dasselbe umzukrystallisieren. In Eisessig ist es nur wenig mit dunkelgelber, in Pyridin etwas mehr mit dunkelbraunroter Farbe löslich.

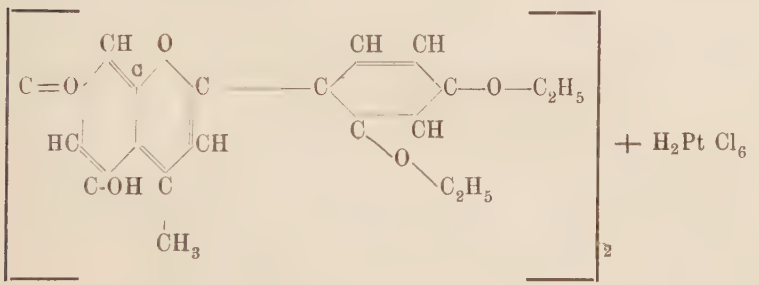
Es besteht aus orangen oft zu Büscheln vereinigten Nadeln, die zerrieben mehr rot aussehen und wasserfrei krystallisieren.

Bei 216° beginnt es unter Dunkelfärbung zu schmelzen und ist bei 225° völlig zersetzt.

I. 0,1248 gr Substanz gaben 0,2515 gr CO_2 und 0,0735 gr H_2O.
II. 0,1664 gr „ „ 11 ccm N bei 11,1° und 738 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{22}O_{12}N_3$ (569)	I.	II.
C = 54,83%	54,96	
H = 4,04%	4,08	
N = 7,38%		7,6.

Platinchlorwasserstoffsaures Salz des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-methyl-5-oxy-7-keto-[1.4-benzopyranol].



Eine filtrierte, heisse, alkoholische Lösung von 0,7 gr Hydrochlorid (2 Mol.) wird mit etwas mehr als der berechneten Menge (1 Mol.) konzentrierter Platinchloridlösung versetzt. Allmählich fällt ein krystallinischer, gelbbrauner Niederschlag aus, der mit Äther gewaschen und getrocknet wird.

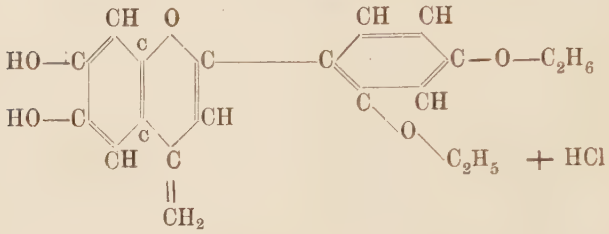
Er ist schwer umzukrystallisieren und ohne weiteres analysenrein.

0,2421 gr Substanz gaben 0,0431 gr Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$[C_{20}H_{20}O_5]_2 . H_2PtCl_6$ (1090)	
17,89% Pt	17,80%.

Oxyhydrochinon-Condensation.

Hydrochlorid des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4anhydromethyl-6.7-dioxy-[1.4-Benzopyranol].



22 gr Oxyhydrochinontriacetat[1]) werden in 60 gr Eisessig gelöst und in die erwärmte Flüssigkeit zur Abspaltung der Acetylgruppen etwa 1/2—1 Stunde trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. In der noch warmen Lösung, welche das Oxyhydrochinon etwas im Überschuss enthält, werden 18 gr 2.4-Diaethoxybenzoylaceton gelöst und hierauf wiederum mehrere Stunden getrocknetes HCl-Gas durchstreichen gelassen. Wie bei den früheren Condensationen gekühlt, scheiden sich in der Mutterlauge allmählich braunrot aussehende Krystalle aus, die nach 1tägigem Stehen unter Verschluss mit ihrem halben Volumen Äther versetzt und nochmals 24 Stunden sich selbst überlassen werden. Nach dem Absaugen wird zur Entfernung der Mutterlauge mit Äther ausgewaschen, wobei die Krystallmasse hellere, gelborange Farbe annimmt, und an der Luft getrocknet. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus 10% konzentrierte Salzsäure haltigem Alkohol wird die Substanz analysenrein erhalten.

Das Rohprodukt wird in sehr guter Ausbeute gewonnen.

Goldgelbglänzende Nädelchen, welche 1 1/2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit starker, dunkelgrüner Fluoreszenz.

---

1) »Thiele« Ber. d. d. ch. G. 31, pg. 1247 (1898).

Mit Wasser tritt Dissociation ein, wobei sich die Substanz dunkelkirschrot (Farbe der freien Base) färbt.

Sie ist unlöslich in Äther und Ligroin, wenig in Chloroform, Benzol und Alkohol mit dunkelgelber, leichter in verdünntem Weingeist und in Pyridin mit gelbroter Farbe.

Auch von Eisessig wird es nur schwer gelöst und fluoresziert in der dunkelgelben, eisessigsauren Lösung schwach gelbgrün. In wässriger Natronlauge ist es selbst beim Erwärmen nur schwer, in alkoholischem Kali dagegen leichter mit dunkelroter Farbe löslich.

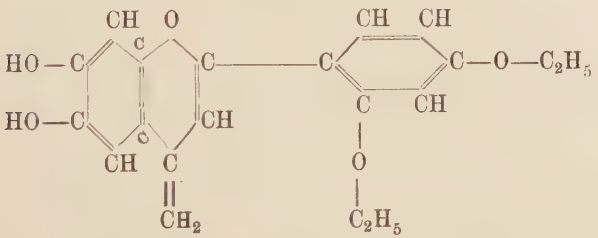
Durch längeres Kochen mit Alkalilauge wird der Körper aufgespalten.

Es beginnt bei 210° zu schmelzen, ist aber erst bei 230° völlig geschmolzen und verharzt.

I. 0,1210 gr Substanz gaben 0,2637 gr CO_2 und 0,0644 gr H_2O;
II. 0,1252 gr „ „ 0,2722 gr CO_2 „ 0,0698 gr H_2O;
III. 0,2658 gr „ „ 0,0943 gr AgCl.

	Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{20}H_{20}O_5 . HCl + 1^1/_2 H_2O$ (403,5)		I	II	III
	C = 59,47 %	59,42	59,26	
	H = 5,94 %	5,9	6,15	
	Cl = 8,79 %			8,76.

2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl — 6.7-dioxy — [1.4-benzopyranol.]



In einer Mischung von 30 gr Alkohol und 35 gr Wasser wird 1 gr des chlorwasserstoffsauren Salzes heiss gelöst, fil-

triert und mit weiteren 30 gr Wasser verdünnt. Auf Zusatz von 30 ccm 25 % Natriumacetatlösung scheiden sich dunkelrote Flocken aus, die abgenutscht, gewaschen und in einer gerade genügenden Menge heissen Alkohols gelöst werden. Aus dem Filtrat krystallisiert bei langsamem Erkalten die Base aus.

Wird die Mutterlauge mit Wasser verdünnt, so kann die Ausbeute noch etwas verbessert werden.

Die Base besteht aus granatroten, im auffallenden Licht etwas blau schillernden, langgestreckten, viereckigen Tafeln.

Charakteristisch ist die prächtig dunkelgrüne Fluoreszenz in konzentriert schwefelsaurer Lösung.

Es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich nur wenig in Ligroin mit gelber, leicht in den übrigen organischen Solventien, besonders in Pyridin mit gelbroter Färbung.

Nach etwa 10—15tägigem Trocknen im Vacuumexsiccator ist die Base nach den erhaltenen Analysenresultaten wasserfrei. Wurden dagegen die Krystalle nur $^1/_2$ Tag getrocknet, so ergeben die Verbrennungen einen Gehalt von annähernd $^1/_2$ Molekül Wasser.

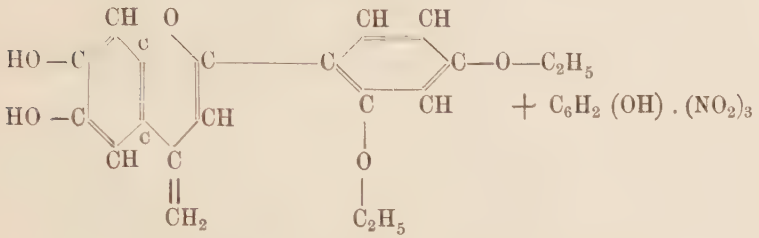
Smp.: Unter Braunfärbung schmilzt es bei 198° und ist bei 211° völlig geschmolzen und verharzt.

I. 0,1580 gr Substanz ergaben 0,4080 gr CO_2 und 0,0846 gr H_2O.

II. 0,1544 gr „ „ 0,4105 gr CO_2 „ 0,0866 gr H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{20}O_5$ (340)	I	II
C = 70,58 %	70,31	70,72
H = 5,88 %	6,23	6,21.

Pikrat des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4-anhydromethyl-6 . 7-dioxy-1 . 4-benzopyranol.



Es wird durch Vermischen einer filtrierten, heissen, alkoholischen Hydrochloridlösung 1 : 150 mit 15 ccm einer spirituösen, kochenden 10% Pikrinsäurelösung rein gewonnen. Nach dem Erkalten und einigem Stehen scheiden sich glänzendgoldgelbe Krystalle aus, die wasserfrei krystallisieren.

Beim Zusammenbringen mit Wasser findet wie bei all diesen Salzen Dissociation in Base und Säure statt.

Es lässt sich nur äusserst schwierig umkrystallisieren, da es in den gewöhnlich angewandten Lösungsmitteln, ausser in Eisessig, in dem es schwer mit dunkelgelber und in Pyridin, worin es leichter mit rotgelber Farbe löslich ist, sich nicht löst.

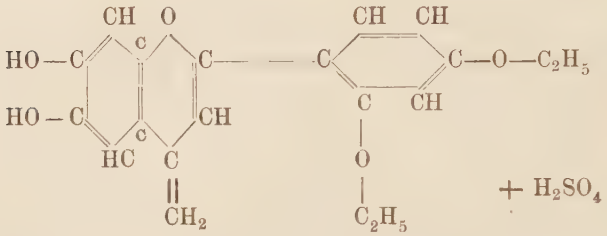
Die gelbe konzentriert schwefelsaure Solution zeigt wie alle Derivate der Oxyhydrochinoncondensation dunkelgrüne Fluoreszenz.

Der Körper schmilzt zwischen 195 und 208° unter Zersetzung.

I. 0,1532 gr Substanz gaben 0,3066 gr CO_2 und 0,0595 gr H_2O.
II. 0,1298 gr „ „ 9 ccm N bei 18,8° und 724 mm.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{26}H_{23}O_{13}N_3$ (569)	I.	II.
C = 54,83 %	54,57	
H = 4,04 %	4,3	
N = 7,38 %		7,59.

Sulfat des 2. — (2,4,-Diaethoxyphenyl) — 4-anhydromethyl--6 . 7-dioxy — [1 . 4-benzopyranol].



Alkoholische, heisse Hydrochloridlösung 1 : 120 wird mit etwa 20 ccm heisser, verdünnter Schwefelsäure versetzt, das Ganze nochmals bis zum Sieden erhitzt und langsam erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Äther gewaschen und durch Umkrystallisieren aus schwefelsäurehaltigem Alkohol gereinigt.

Das im Vacuum getrocknete Sulfat ist krystallwasserfrei und besteht aus glänzendbraunen, wohlausgebildeten Nadeln.

In Ligroin und Benzol ist es unlöslich. Chloroform und Äther lösen es schwer, Pyridin und Alkohol leichter.

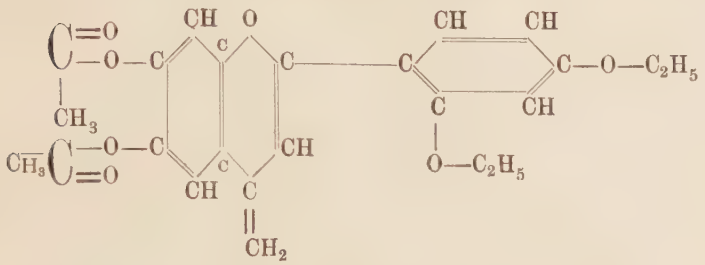
Sowohl die konzentriert schwefelsaure, als auch die eisessigsaure Lösung fluoresziert grün.

Der Schmelzpunkt ist nicht scharf und liegt zwischen 204 und 214°.

0,1732 gr Substanz gaben 0,3472 gr CO_2 und 0,0798 gr H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{20}O_5 . H_2SO_4$ (438)	
C = 54,80	54,67%
H = 5,02	5,08%.

2 — (2,4,-Diaethoxyphenyl) — 4-anhydromethyl — 6-7-diacetoxy-[1.4-benzopyranol].



Eine Mischung von 3 gr Hydrochlorid und 1 gr frisch entwässertem Natriumacetat wird mit 30 gr Essigsäureanhydrid unter Zugabe von etwa 0,2 gr Chlorzink 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Eis gekühlt, um die Krystallausscheidung zu vervollständigen. Die abgesaugten Krystalle werden erst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther gut ausgewaschen, aus Eisessig umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

Wird die Mutterlauge mit Äther versetzt, so erhält man eine geringe Menge weiterer Krystalle, deren Gesamtausbeute etwa 30 % des angewandten Hydrochlorids beträgt.

Vermischt man die Mutterlauge mit Wasser, so scheidet sich nach einiger Zeit braunes, schmieriges Harz aus, welches geringe Mengen gelblicher Nadeln enthält, die aber nicht isoliert werden konnten.

Dunkelrote, glänzende Nadeln, welche in Wasser, Alkali, Alkohol, Äther und Ligroin unlöslich sind. Sie lösen sich ferner nur wenig in Benzol, besser in Chloroform, Pyridin und Eisessig. Aus den beiden letzteren kann es umkrystallisiert werden.

Die konzentriertschwefelsaure Lösung fluoresziert nicht.

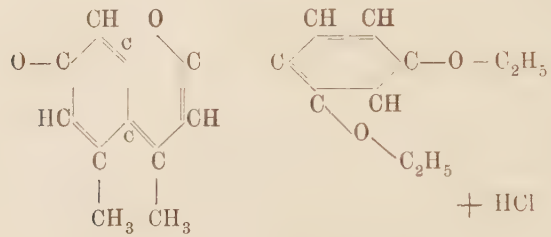
Es beginnt bei 235° zu schmelzen, färbt sich dunkler und ist erst bei über 250° völlig geschmolzen.

0,1182 gr. Substanz gaben 0,2902 gr. CO_2 und 0,0612 gr. H_2O

Berechnet für $C_{24}H_{24}O_7$ (424)	Gefunden:
C = 67 %	66,92
H = 5,66 %	5,75.

5. Orcin-Kondensation.

Hydrochlorid des 2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4 . 5-dimethyl-7-keto-[1 . 4-benzopyranol].



18 gr. 2 . 4-Diaethoxybenzoylaceton und 9 gr. Orcin werden in 75 gr. Eisessig gelöst, trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet und kurze Zeit darauf die dunkelrotbraungefärbte Lösung mit kaltem Wasser und später mit Eis gekühlt. Nach halbtägigem Stehen in der Kälte krystallisieren aus dem gut verschlossenen Kondensationsprodukt rotorange, nadelförmige Konglomorate aus, welche mit dem dritten Teil ihres Volumens Äther vermischt nochmals einige Stunden der Ruhe überlassen werden. Der dem abgesaugten Hydrochlorid anhaftende Eisessig wird durch Waschen mit Äther verdrängt.

Die Ausbeute des Rohprodukts ist quantitativ.

Zur Reinigung wird aus 10 % konzentrierte Salzsäure haltigem Alkohol umkrystallisiert.

Das an der Luft getrocknete Hydrochlorid enthält 5 Moleküle Krystallwasser und muss, um damit stimmende Resultate zu erhalten, möglichst bald nach dem Trockensein verbrannt werden.

Rotorange, mikrokrystallinische Nadeln, welche sich in Wasser sehr leicht dunkelrot unter gleichzeitiger, teilweiser Dissociation auflösen. Ebenso sind sie in Alkohol sehr leicht

löslich, weit leichter in beiden Lösungsmitteln als die beschriebenen Kondensationsprodukte mit Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon. Auch Eisessig und Pyridin lösen den Körper leicht mit dunkelgelber, konzentrierte Schwefelsäure mit hellgelber Farbe ohne Fluoreszenz. Äther und Ligroin lösen ihn nicht, Benzol und Chloroform nur schwer.

Wässrige Alkalien lösen das Salz in fein verteiltem Zustand und bei vorsichtigem Erwärmen ziemlich schwer unter Gelbfärbung, leichter und schon in der Kälte alkoholisches Kali mit graugelber Farbe.

Natriumacetat fällt aus wässrigalkoholischer Hydrochloridlösung die Base in dunkelbraunen Flocken aus.

Wird eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung der Substanz mit Natriumnitrit versetzt, so entsteht eine dunkelrotbraune amorphe Ausfällung, die Nitrosoverbindung.

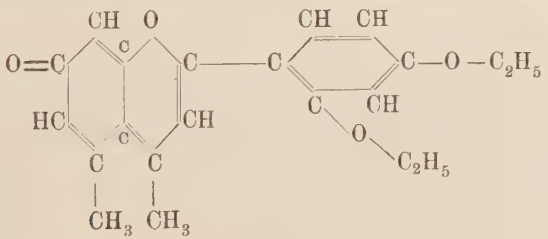
Smp.: Bei 100° sinkt es zusammen (H_2O entweicht) und schmilzt zwischen 140 und 147°.

I. 0,1604 gr. Substanz ergaben 0,3180 gr. CO_2 und 0,1024 gr. H_2O
II. 0,1793 „ „ „ 0,3558 „ CO_2 „ 0,1179 „ H_2O
III. 0,1947 „ „ „ 0,0599 Ag. Cl.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{21}H_{22}O_4 . HCl + 5\ H_2O$ (464,5)	I	II	III
C = 54,24%	54,07	54,12	
H = 7,10%	7,09	7,31	
Cl = 7,64%			7,60.

Die Analysen wurden mit zwei verschiedenen Krystallisationen vorgenommen.

2-(2,4,-Diaethoxyphenyl)-4.5-dimethyl-7-keto-[1.4-benzopyranol].



2 gr. Hydrochlorid werden in einer Mischung von 30 gr. Alkohol und 60 gr. Wasser gelöst und das heisse Filtrat nach dem Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser noch warm mit überschüssiger Natriumacetatlösung versetzt. Die freie Base fällt in braunen, amorphen Flocken aus, welche abgenutscht und gut ausgewaschen werden. Hierauf wird in der zur Lösung gerade genügenden Menge heissen Alkohols gelöst und mit ungefähr dem 3—4fachen Volumen heissen Wassers versetzt, so dass eine leichte Trübung entsteht. Nach etwa 20tägigem, ruhigem Stehen in der Kälte haben sich drusenförmig gruppierte, dunkelbraune Kryställchen ausgeschieden, die gesammelt und im Vacuum über Schwefelsäure 8 Tage getrocknet wurden.

Sie enthalten $^1/_2$ Molekül H_2O, sind in Ligroin und Wasser unlöslich, in den andern sonst angewandten Lösungsmitteln dagegen leicht löslich.

Aus Alkohol, worin sich die getrocknete, braunschwarze, amorphe Base violett löst, ist sie nicht umkrystallisierbar.

Die krystallisierte Base wird beim Pulverisieren elektrisch.

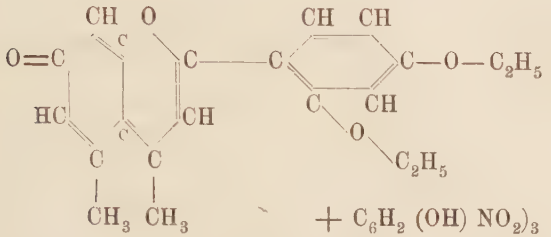
Im Kapillarrohr erhitzt sintert sie ungefähr bei 115° zusammen; bei 125° beginnt die Verharzung, die erst bei 150° vollendet ist.

I. 0,1202 gr. Substanz gaben 0,3197 gr. CO_2 und 0,0750 gr. H_2O
II. 0,1198 „ „ „ 0,3130 „ CO_2 „ 0,0674 „ H_2O

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{21}H_{22}O_4 + {}^1/_2 H_2O$ (347)	I	II.
C = 72,62	72,54	72,48
H = 6,63	6,98	6,36.

Die erste Verbrennung wurde nach 8tägigem, die zweite nach 15tägigem Trocknen der Substanz vorgenommen.

Pikrat des 2.—(2,4,-Diaethyloxyphenyl)—4.5-dimethyl—7-keto—[1.4-benzopyranol].



Eine heisse, filtrierte, alkoholische Lösung des salzsauren Salzes 1 : 40 wird mit einer kochend heissen Pikrinsäurelösung, 1,2 gr : 15 gr Alkohol, versetzt. Das Pikrat fällt allmählich als orangegelbe, mikrokrystallinische Krystallmasse aus.

Es ist wasserfrei und aus je 1 Molekül Pikrinsäure und 1 Molekül der freien Base des Orcincondensationsprodukts zusammengesetzt.

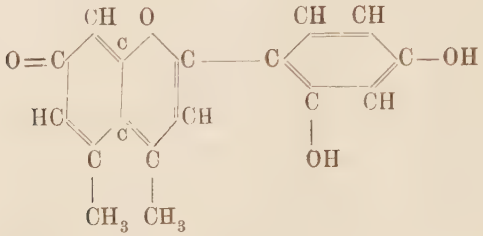
Da es in den meisten Lösungsmitteln, ganz besonders in Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol unlöslich ist, so lässt es sich nicht umkrystallisieren. In Chloroform und Eisessig löst es sich schwer, leichter in Pyridin.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbe nicht fluoreszierende Lösung. Sein Zersetzungspunkt liegt bei 221°, doch beginnt es schon bei 214° zu schmelzen.

I. 0,1514 gr Substanz gaben 0,3157 gr CO_2 und 0,0616 gr H_2O.
II. 0,1500 gr „ „ 10 ccm N bei 10,7° und 741 mm.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{27}H_{25}O_{11}N_3$ (567)		I	II
	C = 57,14%	56,87	
	H = 4,58%	4,49	
	N = 7,41%		7,7.

2. — (2,4,-Dioxyphenyl) — 4. 5-dimethyl — 7-keto - [1. 4-benzo-pyranol].



3 gr des salzsauren Orcincondensationsprodukts werden mit 20—25 ccm konzentrierter Salzsäure 1—2 Tage auf 150 bis 180° im Bombenrohr erhitzt. Das Hydrochlorid ist dann grösstenteils in eine dunkelgrüne, goldglänzende, krystallinische Masse, neben einer geringeren Menge gelber, glänzender Krystalle, übergegangen. Der feste Röhreninhalt wird mit Ammoniak behandelt, worin er sich mit dunkelroter, dem 2—(2,-4,-Dioxyphenyl)—4-anhydromethyl—7-oxy—[1.4-benzosyranol] gegenüber mehr gelbstichiger Farbe vollständig löst. Durch Neutralisation mit Salzsäure kann es aus der amoniakalischen Lösung als dunkelbrauner, amorpher Niederschlag ausgefällt werden. Es wird abgenutscht und so lange ausgewaschen bis das Waschwasser keine Cl-Reaktion mehr zeigt. Hierauf wird er im Toluolbad bei 100° und zuletzt noch mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Ausbeute: 1,8 gr.

Durch Lösen in Ammoniak und Verdunstenlassen der konzentrierten, ammoniakalischen Lösung kann es in dunkelroten, grüngolden-glänzenden Kryställchen erhalten werden.

Wird eine ammoniakalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, so entsteht ein bräunlichgelber, flockiger Niederschlag, das salzsaure Salz.

Durch Lösen in stark verdünnter Salzsäure 1 : 25 kann das salzsaure Salz nur schwer krystallinisch erhalten werden.

Es ist in Alkohol und Pyridin mit braunroter, in Eis-

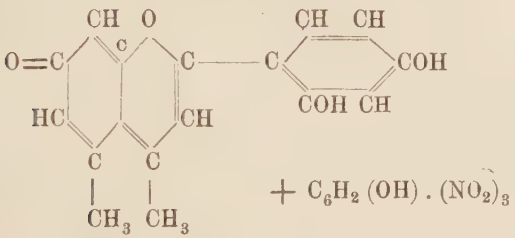
essig mit gelbbrauner Farbe leicht löslich. Äther, Benzol und Ligroin lösen es nicht, Wasser und Chloroform nur sehr wenig.

Um es analysenrein zu erhalten wird es in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst, filtriert und hernach durch Zusatz von Wasser oder besser des 5—6fachen Volumens Äther und längeres Stehenlassen wieder ausgefällt.

Der braunrote, amorphe Körper schmilzt bei über 280°. 0, 1504 gr Substanz gaben 0,3981 gr C_2O und 0,0696 gr H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{14}O_4$ (282)		
C =	72,34 %	72,11 %
H =	4,96 %	5,14 %.

Pikrat des 2. -(2,4,-Dioxyphenyl) — 4.5-dimethyl — 7-keto — [1.4-benzopyranol].



0,5 gr des 2-(2,4,-Dioxyphenyl)-4.5-dimethyl-7-keto-[1.4-benzopyranol] werden in etwa 800 ccm einer Mischung von 3 gr konzentrierter Salzsäure und 100 gr Wasser in der Siedehitze gelöst und filtriert. Zu der siedend heissen Flüssigkeit giesst man eine kochende Auflösung von 1 gr Pikrinsäure in 15 ccm stark verdünntem Alkohol. Es scheidet sich rasch ein gelbbrauner, mikrokrystallinischer Niederschlag aus, während die bräunlichgelbe Lösung in hellgelb übergeht. Beim Erkalten, das möglichst verzögert wird, vermehren sich die Krystalle beträchtlich. Sie werden nach mehrstündigem Absitzenlassen gesammelt, mit 1 % Pikrinsäure haltigem Wasser

gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet.

Braungelbe, mikrokrystallinische Nadeln, die unter dem Mikroskop sehr häufig sternförmige Anordnung zeigen.

Aus sehr viel Wasser, das wenig Pikrinsäure, um Dissoziation zu vermeiden, gelöst enthält, kann es umkrystallisiert werden.

Von Alkohol wird es leicht gelöst.

Es ist ohne weiteres analysierbar und enthält $^1/_2$ Molekül Krystallwasser.

Im Vergleich mit dem Pikrat des synthetisch dargestellten Resaceteïn ist es dunkler gefärbt und ausser in Alkohol auch schwerer löslich.

Sein Schmelzpunkt ist sehr unscharf, denn es fängt bei etwa 190° zu schmelzen an und ist erst bei 215° unter Schwärzung völlig verharzt; noch höher erhitzt beginnt es allmählich zähflüssig zu werden.

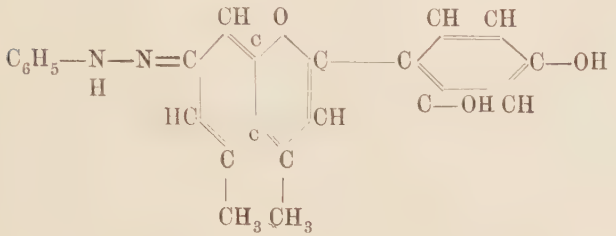
I. 0,1002 gr Substanz gaben 0,1954 gr CO_2 und 0,0332 gr H_2O.
II. 0,1204 gr „ „ 8,6 ccm N bei 17,8° und 742 mm.

	Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17}H_{14}O_4$. $C_6H_3O_7N_3 + {}^1/_2 H_2O$.			
	(520)	I	II
	C = 53,07 %	52,91	
	H = 3,46 %	3,56	
	N = 8,07 %		8,05.

Berechnet mit 1 Molekül H_2O (529)
C = 52,17 %.

Berechnet ohne H_2O (511)
C = 54,01 %.

Phenylhydrazon des 2 — (2,4,-Diaethoxyphenyl) — 4 . 5-dimethyl-7-keto — [1,4-benzopyranol].



1 gr Hydrochlorid wird in 5 gr Alkohol gelöst und mit 0,5 gr 15 % Essigsäure und 1 gr Phenylhydrazin versetzt. Die dunkelrote Lösung wird auf Zusatz des Phenylhydrazin vorübergehend braun, um dann besonders beim Umschwenken in hellgelb überzugehen. Zugleich und zwar bei gewöhnlicher Temperatur findet reichliche Ausscheidung schwach gelbgefärbter Krystalle statt. Hierauf wird das Ganze am Rückflusskühler 1/4 Stunde zu gelindem Sieden erhitzt, wobei die ausgeschiedenen Krystalle wieder in Lösung gehen und die Flüssigkeit sich dunkelbraun färbt. Während des Erkaltens erstarrt fast die ganze Lösung zu einem Brei von Krystallen, die durch die Mutterlauge etwas rötlich gefärbt sind, aber auf Tonteller gestrichen und getrocknet fast weiss aussehen.

Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol und Entfärben mit Tierkohle erhält man farblose Plättchen, die vor der Analysierung längere Zeit im Vacuum getrocknet werden. Sie besitzen den Schmelzpunkt 185—186°, sintern aber schon vorher zusammen und werden bei ihrer Schmelztemperatur dunkelbraun.

Lässt man das Rohprodukt mit anhaftender Mutterlauge an der Luft stehen, so färbt es sich allmählich braun.

Die rote, konzentriert schwefelsaure Lösung, in welcher durch Kaliumdichronat die Bülow'sche Reaktion entsteht,

wird an der Luft allmählich gelbbraun und zeigt dann blaugrüne Fluorescenz.

Es ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser, Ligroin und Benzol. Seine aetherische Lösung besitzt bläuliche Fluoreszenz.

I. 0,0913 gr Substanz gaben 0,2434 gr CO_2 und 0,0566 gr H_2O.
II. 0,0960 gr „ „ 0,2553 gr CO_2 „ 0,0596 gr H_2O.
III. 0,1494 gr „ „ 8,2 ccm N bei 10,2° und 734 mm.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{27}H_{28}O_3N_2 . H_2O$			
(446)	I	II	III
C = 72,64 %	72,61	72,5	
H = 6,72 %	6,90	6,87	
N = 6,27 %			6,3.

Die Verbrennungsresultate ergeben, dass das sehr voluminöse Hydrazon 1 Molekül Wasser enthält zumal da die zweite C- und H-Bestimmung erst nach mehrwöchentlichem Trocknen im Vacuum ausgeführt wurde.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung. 1

Nomenclatur 7

Theoretischer Teil.

Kondensation von 1.3-Diketonen mit Phenolen 8

Allgemeines über die Benzopyranole 10

Darstellung und Charakteristik des Nencki-Sieber'schen Resaceteïns . . 13

Eigenschaften des 2.4-Diaethoxybenzoylaceton 15

Condensation von 2.4-Diaethoxybenzoylaceton mit mehrwertigen Phenolen 17

Entalkylierung der Kondensationsprodukte, Resaceteïnsynthese . . . 21

Nachweis der freien Hydroxylgruppen 22

Nachweis der pseudomeren chinoiden Form 23

Constitutionsbeweis.

Spaltung 25

Stellung der freien OH-Gruppen und der Methylgruppe im Orcinconden-sationsprodukt 29

Nachweis der Doppelbindungen in der Anhydromethylpyranolform . . 31

Reduktion zu Pyranen 32

Experimenteller Teil.

I. Darstellung einiger Derivate des 2.4-Diaethoxybenzoyl-aceton.

Kupfersalz des 2.4-Diaethoxybenzoylaceton 33

[Anilin-azo] — 2.4-diaethoxybenzoylaceton 34

3(5)-Methyl — 5(3)-diaethoxyphenyl — [isoxazol] 36

II. Kondensation mehrwertiger Phenole mit 2.4-Diaethoxy-benzoylaceton.

benzoylaceton.

1) Resorcincondensation:

Hydrochlorid 37

Base des Farbstoffs 39

Pikrat 41

Sulfat 42

Nitrosoderivat 43

Platinchlorwasserstoffsaures Salz 44

Acetylverbindung 44

Seite

Reduktion, Leukobase 46
Acetylderivat der Leukobase 47
Hydrochlorid des Entalkylierungsprodukts 48
Base des Entalkylierungsprodukts, synthetisches Resaceteïn . . . 50
Pikrat des synthetischen Resaceteïns 52
Triacetylverbindung des synthetischen Resaceteïns 53
Spaltung des Resorcinkondensationsprodukts 55
Phenylhydrazon des 2.4-Diaethoxybenzoylaton 55

2) Pyrogallolcondensation:
Hydrochlorid 58
Base des Farbstoffs 60
Pikrinsaures Salz 61
Schwefelsaures Salz 62
Diacethylderivat 63

3) Phloroglucincondensation:
Chlorwasserstoffsaures Salz 64
Farbstoffbase 67
Pikrat 68
Platinchlorwasserstoffsaures Salz 69

4) Oxyhydrochinoncondensation:
Hydrochlorid 70
Freie Base des Farbstoffs 71
Pikrat 73
Sulfat 74
Diacethylderivat 75

5) Orcincondensation:
Salzsaures Salz 76
Base des Farbstoffs 77
Pikrinsaures Salz 79
Freie Base des Entalkylierungsprodukts 80
Pikrat des Entalkylierungsprodukts 81
Phenylhydrazon des Orcincondensationsprodukts 83